

Hit List

Clear**Generate Collection****Print****Fwd Refs****Bkwd Refs****Generate OACS**

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

1. Document ID: EP 277004 A, WO 8805793 A, AU 8812452 A, NO 8804210 A, DK 8805488 A, PT 86672 A, FI 8804487 A, JP 01502036 W, BR 8805026 A, HU 51305 T, IL 85097 A, CZ 8800579 A3, CA 1337142 C, JP 08034809 A, JP 08034810 A, NO 179589 B, RU 2062649 C1, HU 211065 B, CA 1339142 C, FI 101477 B1, KR 9615192 B1, JP 2918193 B2, CA 1340578 C, JP 2953686 B2, JP 2965572 B2, JP 11255814 A, JP 11255815 A, RU 2139291 C1, JP 3119304 B2, JP 3119305 B2

L15: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 3, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-214392

DERWENT-WEEK: 200403

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Olefin polymerisation catalyst prodn. - by reaction with cpd. contg. proton donating cation and bulky stabilising anion

INVENTOR: HLATKY, G G; TURNER, H W

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
EXXON CHEM PATENTS INC	ESSO

PRIORITY-DATA: 1987US-0133480 (December 22, 1987), 1987US-0008800 (January 30, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 277004 A	August 3, 1988	E	023	
WO 8805793 A	August 11, 1988	E	000	
AU 8812452 A	August 24, 1988		000	
NO 8804210 A	November 28, 1988		000	
DK 8805488 A	November 30, 1988		000	
PT 86672 A	January 30, 1989		000	
FI 8804487 A	September 29, 1988		000	
JP 01502036 W	July 13, 1989		000	
BR 8805026 A	October 17, 1989		000	
HU 51305 T	April 30, 1990		000	
IL 85097 A	February 16, 1992		000	C08F004/645
CZ 8800579 A3	February 15, 1995		000	C08F004/643
CA 1337142 C	September 26, 1995		000	C08F004/76
JP 08034809 A	February 6, 1996		018	C08F004/64

<u>JP 08034810 A</u>	February 6, 1996	013	C08F004/64
<u>NO 179589 B</u>	July 29, 1996	000	C08F004/64
<u>RU 2062649 C1</u>	June 27, 1996	024	B01J037/00
<u>HU 211065 B</u>	October 30, 1995	000	C08F004/64
<u>CA 1339142 C</u>	July 29, 1997	000	C07F007/00
<u>FI 101477 B1</u>	June 30, 1998	000	C08F004/64
<u>KR 9615192 B1</u>	November 1, 1996	000	C08F004/64
<u>JP 2918193 B2</u>	July 12, 1999	016	C08F004/642
<u>CA 1340578 C</u>	June 1, 1999	E	000 C08F004/603
<u>JP 2953686 B2</u>	September 27, 1999	014	C08F004/64
<u>JP 2965572 B2</u>	October 18, 1999	017	C08F004/64
<u>JP 11255814 A</u>	September 21, 1999	016	C08F004/64
<u>JP 11255815 A</u>	September 21, 1999	013	C08F004/642
<u>RU 2139291 C1</u>	October 10, 1999	000	C07F007/00
<u>JP 3119304 B2</u>	December 18, 2000	013	C08F004/642
<u>JP 3119305 B2</u>	December 18, 2000	016	C08F004/642

DESIGNATED-STATES: AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE AU BR DK FI HU JP KR NO SU

CITED-DOCUMENTS: 1.Jnl.Ref; EP 200351 ; US 3231593

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 277004A	January 27, 1988	1988EP-0300699	
WO 8805793A	January 27, 1988	1988WO-US00223	
JP 01502036W	January 27, 1988	1988JP-0501583	
IL 85097A	January 13, 1988	1988IL-0085097	
CZ 8800579A3	January 29, 1988	1988CS-0000579	
CA 1337142C	January 19, 1988	1988CA-0556846	Div ex
CA 1337142C	August 12, 1994	1994CA-0616900	
JP 08034809A	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 08034809A	January 27, 1988	1995JP-0031642	
JP 08034810A	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 08034810A	January 27, 1988	1995JP-0031643	
NO 179589B	January 27, 1988	1988WO-US00223	
NO 179589B	September 22, 1988	1988NO-0004210	
NO 179589B		NO 8804210	Previous Publ.
RU 2062649C1	January 27, 1988	1988SU-4356711	
RU 2062649C1	January 27, 1988	1988WO-US00223	
HU 211065B	January 27, 1988	1988HU-0005059	
HU 211065B	January 27, 1988	1988WO-US00223	
HU 211065B		HU 51305	Previous Publ.
HU 211065B		WO 8805793	Based on
CA 1339142C	January 19, 1988	1988CA-0556846	
FI 101477B1	January 27, 1988	1988WO-US00223	
FI 101477B1	September 29, 1988	1988FI-0004487	
FI 101477B1		FI 8804487	Previous Publ.
KR 9615192B1	January 27, 1988	1988WO-US00223	

KR 9615192B1	September 29, 1988	1988KR-0701205	
JP 2918193B2	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 2918193B2	January 27, 1988	1995JP-0031642	
JP 2918193B2		JP 8034809	Previous Publ.
CA 1340578C	May 9, 1997	1997CA-0617074	
JP 2953686B2	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 2953686B2	January 27, 1988	1995JP-0031643	
JP 2953686B2		JP 8034810	Previous Publ.
JP 2965572B2	January 27, 1988	1988JP-0501583	
JP 2965572B2	January 27, 1988	1988WO-US00223	
JP 2965572B2		JP 1502036	Previous Publ.
JP 2965572B2		WO 8805793	Based on
JP 11255814A	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 11255814A	January 27, 1988	1999JP-0001024	
JP 11255815A	January 27, 1988	1995JP-0031643	Div ex
JP 11255815A	January 27, 1988	1998JP-0374589	
RU 2139291C1	January 27, 1988	1988SU-4356711	Div ex
RU 2139291C1	January 27, 1988	1994RU-0014628	
JP 3119304B2	January 27, 1988	1995JP-0031643	Div ex
JP 3119304B2	January 27, 1988	1998JP-0374589	
JP 3119304B2		JP 11255815	Previous Publ.
JP 3119305B2	January 27, 1988	1988JP-0501583	Div ex
JP 3119305B2	January 27, 1988	1999JP-0001024	
JP 3119305B2		JP 11255814	Previous Publ.

C1 INT-CL (IPC): B01J 31/14; B01J 31/22; B01J 37/00; B01J 103/32; B01J 103/34; C07F 7/00; C07F 17/00; C08F 4/603; C08F 4/64 ; C08F 4/642; C08F 4/643; C08F 4/645; C08F 4/76; C08F 10/00; C08F 36/00; C08F 38/00; C08L 23/00

RELATED-ACC-NO: 1988-214391;1991-095859 ;1991-207512 ;1991-267107 ;1991-310541 ;1991-324534 ;1992-034288 ;1992-041524 ;1992-113677 ;1992-115756 ;1993-126094 ;1993-227280 ;1993-235174 ;1993-296769 ;1993-385678 ;1994-007465 ;1994-135088 ;1994-135521 ;1994-316958 ;1995-052017 ;1995-053329 ;1995-074654 ;1995-108452 ;1995-161139 ;1995-200350 ;1995-242002 ;1995-312734 ;1996-187758 ;1997-118313 ;1997-235231 ;1998-178536 ;1999-573807 ;1999-573808 ;2000-655536 ;2001-463603 ;2001-534861 ;2001-601142 ;2002-739438 ;2004-019732 ;2004-030640

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 277004A

BASIC-ABSTRACT:

Catalyst prodn. comprises reacting, in a solvent or diluent, (1) at least one bis (cyclopentadienyl) metal cpd. (I), contg. at least one substit. able to react with a proton and having Ti, Zr or Hf as the metal, with (2) at least one cpd. (II) contg. a proton-donating cation and an anion which is a single coordination complex contg. many lipophilic radicals covalently coordinated to, and shielding, a central charged metal or metalloid atom. The anion is bulky, labile and able to stabilise the metal cation formed in the reaction. The catalysts (A) recovered contain either direct reaction prods. of (I) and (II), or their decompn. prods.

Organometallic gp. of formula (III)-(V) are new. Cp' = per-(1-20C) alkylcyclopentadienyl, each alkyl same or different; R = H or 1-14C alkyl; Ph',

same or different = phenyl opt. subst. by 1-14C alkyl; M = Ti, Zr or Hf; A-Cp = (Cp)(Cp₁) or Cp-A'-Cp₁; Cp and Cp₁ = opt. subst. cyclopentadienyl; A' = covalent bridging gp.; X₁ = hydride, opt. subst. hydrocarbyl or organometalloid radicals; L' = neutral Lewis base; M' = Gp. Vb-VIa metal or metalloid; Q₁ to Q_n are each hydride, dialkylamido, alkoxide, aryloxide or opt. subst. hydrocarbyl gps., and one of them may also be halo; m = 1-7; n = 2-8; d = n-m.

USE/ADVANTAGE - (A) are stable catalysts for polymerising 2-18C 1-olefins, diolefins and/or acetylenes, opt. in the presence of other comonomers. They provide better control of mol.wt. (and is distribution); are not subject to ion-equilibrium reversal; and are less pyrophoric than Ziegler-Natta catalyst. Some (A), partic. those contg. Hf, give polymers of high mol.wt. (up to about 2 million) and copolymers contg. significantly more comonomer. Where (I) is a single enantiomer, prochiral olefins are converted to isotactic polymers.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: OLEFIN POLYMERISE CATALYST PRODUCE REACT COMPOUND CONTAIN PROTON DONATING CATION BULK STABILISED ANION

ADDL-INDEXING-TERMS:

METAL DI CYCLO PENTA DIENYL

DERWENT-CLASS: A12 A17 A60 E12

CPI-CODES: A02-A; A02-A06; A02-A06B; A02-A06D; A02-A07A; A04-A02; A04-B01A; A04-G01A; E05-C; E05-L01; E05-M; E05-N; E10-B04D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A332 A350 A382 A422 A540 A672 A922 A923 A940 B514
 B720 B743 B744 B770 B831 B832 B833 C101 C720 C801
 C802 C804 C805 C806 C807 F011 F018 G010 G011 G012
 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G031 G032 G033
 G034 G035 G036 G037 G039 G050 G111 G112 G113 G212
 G299 G530 G543 G551 G553 G561 G563 G573 G583 G599
 H600 H608 H609 H661 H662 H663 H681 H682 H683 H684
 H685 H686 H689 H721 H724 H730 M116 M119 M121 M123
 M126 M129 M132 M135 M139 M144 M149 M210 M211 M212
 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M280 M281 M282 M283
 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
 M331 M332 M333 M334 M342 M343 M344 M351 M353 M361
 M391 M392 M393 M411 M417 M510 M520 M521 M530 M531
 M532 M533 M542 M543 M710 M720 M770 M771 M903 N253
 N261 N511 N512 N513 Q121

Ring Index

11569 66314 66315 66316 66317

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A300 A313 A400 A500 A600 A678 A679 A940 A960 A980
 B205 B214 B215 B405 B414 B415 B505 B515 B711 B712
 B713 B720 B731 B732 B741 B742 B743 B744 B751 B752
 B760 B803 B809 B819 B831 C000 C100 C101 C720 C800

C801 C802 C804 C805 C806 C807 G010 G011 G012 G013
 G014 G015 G016 G019 G020 G021 G022 G029 G100 G111
 G112 G113 G221 G299 G331 G399 H601 H607 H608 H609
 H641 H642 H643 H681 H682 H683 H684 H685 H689 H721
 H722 H731 H732 M121 M122 M124 M129 M144 M148 M149
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M272
 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M313 M314 M315 M316
 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M334 M342 M343 M344
 M353 M361 M391 M392 M411 M417 M510 M520 M530 M531
 M532 M533 M540 M710 M720 M770 M771 M903 N253 N261
 N511 N512 N513 Q121

Registry Numbers
 3102R 1678D

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A540 A923 B505 B720 B743 B803 B809 B831 G010 G011
 G012 G013 G015 G019 G030 G039 G100 G551 G599 M121
 M126 M129 M144 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215
 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232 M233
 M240 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520 M533
 M542 M710 M903 Q121

Registry Numbers
 3102R 1678D

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0017 0034 3003 0204 0205 0214 0224 0070 0073 0076 0079 0082 0085 0088
 0091 0094 0097 0100 0103 0106 0109 0112 0115 0118 0121 0124 0127 0130 0133 0136
 0139 0142 0145 0148 0151 0154 0157 0160 0163 0172 0184 0187 0190 0193 0227 2051
 2061 2062 2066 3208 2093 2116 2318 2585 2586 0232 0233 0021 0023 0024 0239 0241
 0242 0247 3153 3154 0248 0250 0251 0255 0257 0258 0262 0264 0265 0269 0271 0272
 0276 0278 0279 0290 0292 0293 1093 1095 1096 1100 1102 1103 3067 3069 3070 1114
 1116 1117 1184 1186 1187 1191 1193 1194 1205 1207 1208 1212 1214 1215 2122 2123

Multipunch Codes: 014 02- 034 041 046 06- 07& 07- 08& 08- 09& 09- 10& 10- 13- 15&
 17& 17- 18& 18- 19& 19- 20& 20- 228 229 260 273 278 285 291 316 347 351 355 44& 575
 58& 583 586 589 590 679 682 688 689 691 693 014 02- 034 041 046 047 049 050 051 052
 053 054 06- 07& 07- 08& 08- 09& 09- 10& 10- 117 122 123 125 126 127 13& 13- 134 15&
 17& 17- 174 18& 18- 19& 19- 20& 20- 227 228 229 260 27& 273 278 28& 285 291 316 347
 351 355 44& 51& 575 58& 583 586 589 590 679 682 688 689 691 693 698 723 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-095577

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Abstract	Claims	KWIC	Drawn	Def.
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	----------	--------	------	-------	------

Clear	Generate Collection	Print	Fwd Refs	Bkwd Refs	Generate OACS
-------	---------------------	-------	----------	-----------	---------------

Terms	Documents
JP-01502036-\$ DID.	1

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表

平1-502036

⑫ Int. Cl.
C 08 F 10/00
4/64

識別記号
MFG
厅内整理番号
8319-4J

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求
部門(区分) 3 (3)
(全 20 頁)

⑬ 公表 平成1年(1989)7月13日

⑭ 発明の名称 触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

⑮ 特 願 昭63-501583

⑯ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑭ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月27日

⑮ 国際出願 PCT/US88/00223

⑯ 國際公開番号 WO88/05793

⑰ 國際公開日 昭63(1988)8月11日

優先権主張 ⑭ 1987年1月30日 ⑮ 米国(US)⑯ 008800
⑭ 1987年12月22日 ⑮ 米国(US)⑯ 133480

⑭ 発明者 ターナー、ハワード・ウイリアム ⑮ アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレン
303

⑭ 発明者 ラトキー、グリゴリー・ジョージ ⑮ アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センター
15900、エヌ-2

⑭ 出願人 エクソン・ケミカル・バテン ⑮ アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イ
ースト・リンデン・アベニュー 1900

⑭ 代理人 弁理士 山崎 行造 外3名

⑭ 指定国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

特許(内容に変更なし)

請求の範囲

1. (a) プロトンと反応し得る最低1種の置換基を含むビス(シクロベンタジエニル)金属化合物から成り、その金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低1種類の第一化合物と、プロトンを与えることのできるカチオンおよび共有結合で配位した複数の親油性基から成り、中心の電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう単独の配位錯化合物であって、かさが大きく、不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することのできるアニオンから成る最低1種類の第二化合物とを、適當な溶媒または希釈剤中に組合し；

(b) 段階(a)における接触を、第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが上記ビス(シクロベンタジエニル)金属化合物に含まれる置換基と反応できるだけの十分な時間続ける；

(c) 活性触媒を直接生成物として、または1種またはそれ以上の直接生成物の分解産物として、段階(b)から回収する。

各段階から成る触媒の製法。

2. 上記ビス(シクロベンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ：

1. $(A - Cp) MX_1 X_2$

2. $(A - Cp) M\bar{X}'_1 \bar{X}'_2$

3. $(A - Cp) ML$ および / または

4. $(Cp^*) (Cp^*) MX_1$

ここで：

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で；

$(A - Cp)$ は $(Cp)(Cp^*)$ または $Cp - A' - Cp^*$ で、 Cp および Cp^* は同じかまたは異なる置換または未置換シクロベンタジエニル基で；

A' は共有結合の架橋基；

Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリインリガンド；

X_1 および X_2 はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から独立的に選択され；

X'_1 および X'_2 は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここで金属原子、 X'_1 および X'_2 は、約3から約20個の炭素原子を含む炭化水素環を形成し；Rは、金属原子にも結合する、シクロベンタジエニル基の一つの上にある置換基である

請求項1に記載の方法。

3. 上記第二化合物が一般式
 $[(L' - B)^*] d [(M') ^* Q_1 Q_2 \dots Q_n]^{d-}$

によってあらわされ、

ここで：

Lは中性ルイス塩基；

Bは水素原子；

特表平1-502036(2)

[L' - B]° はプレンスチッド酸；
M' は元素周期表の第 V-B ~ V-A 族の範囲内にある群、
すなわち族 V-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、
IV-A、および V-A 族から選択される金属またはメタロ
イドであり；

Q₁ ~ Q_n は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、
アルコキシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカル
ビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイ
ド基から成る群から独立的に選択され、Q₁ ~ Q_n の
いづれか、だがせいぜい 1 つがハイドライド基で、残る Q₁
~ Q_n が上記の基から独立的に選択され；n は 1 ~ 7
の整数で；

n は 2 ~ 8 までの整数で；n = d である

請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

4. 上記第二化合物が一般式



であらわされ、

ここで：

L' は中性ルエイス塩基；

B は水素原子；

[L' - B]° はプレンスチッド酸；

B は原子価状態 3 の酸素；

A_{r1} および A_{r2} は安定架橋基によって互いに連結する
同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水
素基であり；X₁ および X₂ は、ハイドライド基、ハ

リド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、
有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され
る

先行請求項のいづれか 1 項に記載の方法。

5. 第一化合物が請求項 2 に記載の一般式をもち、第二
化合物が未置換または置換芳香族環素化合物の三置換アン
モニウム塩であり、第一化合物は二つの独立的な置
換または未置換シクロベンタジエニル基及び二つの低級
アルキル置換基または二つのハイドライドを含む任意の
ビス（シクロベンタジエニル）金属化合物で、その金属
は好ましくはジルコニウムまたはハフニウムである先行
請求項のいづれか 1 項に記載の方法。

6. 上記第二化合物がトリ（n-ブチル）アンモニウムテ
トラ（フェニル）酸素で、この場合好ましくは第一化
合物がビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジル
コニウムジメチルであり；或いは第二化合物がN,N-ジメ
チルアニリニウムテトラ（フェニル）酸素でこの場合に
第一化合物は好ましくはビス【1,3-ビス（トリメチルシリ
ル）シクロベンタジエニル】ジルコニウムジメチルで
ある請求項 5 に記載の方法。

7. 第二化合物が、トリ（n-ブチル）アンモニウムテ
トラ（p-トリル）酸素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテ
トラ（o-トリル）酸素、トリ（n-ブチル）アンモニウム
テトラ（n,n-ジメチルフェニル）酸素およびトリ（n-ブ
チル）アンモニウムテトラ（o,n-ジメチルフェニル）酸

素から成る群から選択され、この場合第一化合物は好ま
しくはビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジル
コニウムジメチルであり；或いは第二化合物がトリ（n-
ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリル）酸素およびト
リ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）酸素
から成る群から選ばれ、この場合第一化合物は好ま
しくはビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジル
コニウムジメチル、および（ベンタメチルシクロベンタ
ジエニル）（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジメ
チルから成る群から選ばれ；或いは第二化合物がトリ（n-
ブチル）アンモニウムテトラ（ベンタフルオロラヨニル）
酸素およびN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ベンタフル
オロフェニル）酸素から成る群から選択される請求項
5 に記載の方法。

8. 第一化合物が請求項 2 の一般式 2 をもち、第二化
合物がテトラ（置換芳香族）環素化合物の三置換アン
モニウム塩、好ましくはN,N-ジメチルアニリニウムテ
トラ（ベンタフルオロフェニル）酸素で、この場合好ま
しくは第一化合物が1-ビス（シクロベンタジエニル）チ
クシ-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス（シクロベン
タジエニル）ジルコン-3-ジメチルシラシクロブタンお
よび1-ビス（シクロベンタジエニル）ハフナ-3-ジメチ
ルシラシクロブタンから成る群から選択される請求項 1
乃至 4 のいづれか 1 項に記載の方法。

9. 第一化合物が請求項 2 の一般式 3 を有し、第二化
合物がテトラ（置換芳香族）環素化合物の三置換アン
モニウム塩で、上記第一化合物は好ましくは（ベンタ
メチルシクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロベン
タジエニルメチレン）ジルコニウムフェニルおよび（ベ
ンタメチルシクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロ
ベンタジエニルメチレン）ハフニウムベンジルから成
る群から選択されるとき第二化合物は好ましくはトリ（n-
ブチル）アンモニウムテトラ（ベンタフルオロフェニル）
酸素またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）
酸素化合物である請求項 1 乃至 4 のいづれか 1 項に記載
の方法。

10. 第一化合物が請求項 2 に記載の一般式 4 を有し、第
二化合物がテトラ（置換芳香族）環素化合物の三置換ア
ンモニウム塩で、上記第一化合物は好ましくは（ベンタ
メチルシクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロベン
タジエニルメチレン）ジルコニウムフェニルおよび（ベ
ンタメチルシクロベンタジエニル）（テトラメチルシクロ
ベンタジエニルメチレン）ハフニウムベンジルから成
る群から選択されるとき第二化合物は好ましくはトリ（n-
ブチル）アンモニウムテトラ（ベンタフルオロフェニル）
酸素またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）
酸素化合物である請求項 1 乃至 4 のいづれか 1 項に記載
の方法。

11. 2 ~ 約 18 個の炭素原子を含むヨーオレフィン、ジオ
レフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーお
よび/または 2 ~ 約 18 個の炭素原子を含むアセチレン性
不飽和化合物を単独で、または互いに組み合わせて、ま
たは他のモノマーと組み合わせて重合する方法であって、

特表平1-502036(3)

(a) 2～約18箇の炭素原子を含むオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和化合物を単独で、または互いに組み合わせて、または他のモノマーと組み合わせて、適当な扭体、溶液または着脱剤中で、先行請求項いづれか1項に記載の方法によってあらかじめつくられたか或いは重合中にそのままの場所で(*in situ*)つくられた触媒と接触させ、

(b) 段階(a)の接触を、1種類または複数種類のモノマーの少くも一部を重合させるのに十分な時間続ける；

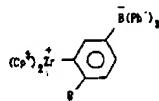
(c) ポリマー生成物を回収する

各段階から成る方法。

12. 請求項1乃至10のいづれか1項に記載の方法によってつくられる触媒。

13. オーオレフィン、ジオレフィン、アセチレン性不飽和モノマーおよびそれらの混合物から成る群から選択されるモノマーを含んで成る、請求項12に記載の触媒で製造されたポリマー。

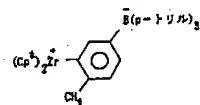
14. 次の一般構造式を有し



ここで：

Cp^{\pm} はペルアルキル置換シクロペンタジエニル基で、ここでアルキル置換基の各々は同じかまたは異なる

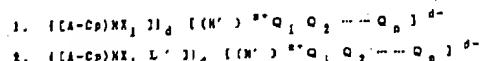
ここで Cp^{\pm} は(ベンタメチルシクロペンタジエニル)基であり；または



ここで Cp^{\pm} は(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)基である；を有する

請求項14に記載の物質組成物。

15. 物質組成物として、次の一般式の一つによってあらわされ、



ここで：

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で；(A-Cp)は $(Cp)(Cp^{\pm})$ または $Cp-A'-Cp^{\pm}$ で、CpおよびCp $^{\pm}$ は同じかまたは異なる置換または未置換シクロペンタジエニル基で；

A'は共有結合の架橋基；

X₁はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、

L'は中性ルイス塩基で；

K'は元素周期表の第V-B～VI-A族の範囲内の群；す

C₁～C₂₀アルキル基であり；Bは硝素で；

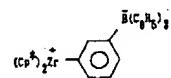
Zrはジルコニウム；

Pb'はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3つのPb'の各々は同じかまたは異なる、アルキル置換基はC₁～C₁₄で；

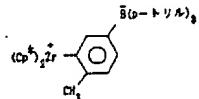
Rは水素または1～約14箇の炭素原子を有するアルキル基である

有機金属化合物を含む物質組成物。

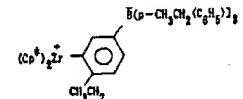
16. 次の一般式：



ここで Cp^{\pm} は(ベンタメチルシクロペンタジエニル)基であり；



ここで Cp^{\pm} は(ベンタメチルシクロペンタジエニル)基であり；



なわち族V-B、VI-B、VI-A、VII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-Aから選択される金属またはメタロイドで；

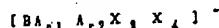
Q₁～Q_nはハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、Q₁～Q_nのいづれか、だがせいぜい1箇がハリド基で、残りのQ₁～Q_nが上記の基から独立的に選択され；

mは1～7の整数；nは2～8の整数；

d-d'である

有機金属化合物。

17. アニオンが次の一般式によってあらわされ、



ここで：

Bは原子番号3の硝素；

A_{r1}およびA_{r2}は、安定保持基によって互いに連結する同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素；および

X₃およびX₄は、ハイドライド基、ハリド基およびヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される

請求項18に記載の物質組成物。

18. アニオンが求査換テトラ(芳香族)硝素アニオンおよび求査換テトラ(芳香族)硝素アニオンから成る群から

特許(内容に変更なし)

明細書

選択される請求項17に記載の物質組成物。

触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の
使用法

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第008,800
号の一母機続出願である。

発明の背景

本発明は触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べるならば、本発明は触媒組成物、これら触媒組成物の製法、これら触媒を用いるオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合法およびこれら触媒でつくられるホモポリマーおよびコポリマーに関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラーナック型触媒の使用は先行技術ではもちろん公知である。概してこれら可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒から成る。これら触媒の亞種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロベンタジエニル)化合物を、アルミニウムアルキル助触媒と組み合わせて含む亞種である。可溶性チーグラーナック型オレフィン重合触媒のこの亞種における活性触媒種の実際的構造に関しては推測の域を出ないが、その活性触媒種は、不安定な安定化アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するカチオンまたはその分解産物であるという考え方が根ね容認されるよう

みえる。この理論は先づ最初にブレスロウ(Breslow)およびニューバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって説明され、J.Am.Chem.Soc.,1959、81巻、81-86ページおよびJ.Am.Chem.Soc.,1960、82巻、1959-1957ページに掲載の彼等それぞれの論文中に記されている。これら論文に示されるように、様々の研究はチタニウム化合物、すなわちビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジハリド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前躯体として用いられるとき、活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物またはそれから構成される複数であることを示唆した。チタニウム化合物を用いるときイオンが存在するすべてが平衡状態でこともディアチコグスキー(Dyachkovskii)(Vysokomol.Soyed.,1985、7巻114-115ページ)およびディアチコグスキー、シロヴァ(Shilova)およびシロヴ(Shilov)(J.Polye.Sci.,C部、1987、2888-2889ページ)によって示唆された。チタニウム化合物を用いると活性触媒種がカチオン錯化合物であることはその後アイシェ(Eisch)等(J.Am.Chem.Soc.,1985、107巻、7219-7221ページ)によっても示唆された。

上記の論文は、活性触媒種がイオン対であり特にIV-B族金属成分がカチオン或いはその分解産物として存在するイオン対であることを教示または示唆し、またこれらの文献はこのような活性触媒種を形成する配位化学を教示または示唆している一方、それら論文のすべては活性

イオン性触媒種を形成するかまたは安定させるためにルテュイス酸から成る助触媒の使用を教示している。その活性触媒は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルテュイス酸-ルテュイス塩基反応によって形成され、中性の明らかに不活性のアダクトとイオン対、多分活性触媒との間を平衡に導く。この平衡の結果として、活性カチオン触媒種を安定するために存在しなければならないアニオンのための競争がある。この平衡はもちろん可逆的で、そのような逆転は触媒を不活性化する。その上、これまでに考えられた触媒系は常に堆積性不純物が存在すると毒性作用にさらされる。さらに、活性チーグラーナック型触媒系に使用するためにこれまでに考えられたルテュイス酸のすべてと言わないまでも多くは、過渡移動剤であり、その結果、生成ポリマーの分子量および分子量分布の有効なコントロールを阻害する。さらにまた、これまでに開発された触媒系は共重合プロセス、特にローオレフィン共重合プロセスに用いた場合、複数の異なるモノマーのかなりの量の導入、またはそのようなモノマーのランダム分布を経て容易にはしない。さらにまた、これまでに考えられた金属アルキル助触媒の、すべてといわないまでも大部分は高度に自然発火性であり、その結果、使用するには危険である。

上記の触媒は高度に活性ではなく、第IV-B族金属としてジルコニウムまたはハフニウムが用いられるとき、そ

特表平1-502036 (5)

これらは概して活性ではない。しかし最近、ジルコニウムおよびハフニウムを含む第IV-B族金属のビス(シクロベンタジエニル)化合物をアルモキサンと共に用いた場合、活性チーグラーナッタ触媒が形成されることが見出された。公知のように、これらの系、特にジルコニウムを含むこれらの系はいくつかの明らかな長所をもつていて。それらの長所としては、前述のビス(シクロベンタジエニル)チタニウム触媒よりもずっと高い活性および従来のチーグラーナッタ触媒によるよりも狭い分子量分布をもったポリマーが製造されることが含まれる。だが、これらの最近開発された触媒系は比較的低い分子量をもった重合生成物を与える。その上これらの最近開発された触媒系は、コポリマーに導入されるコモノマーの量、またはこの中のそのようなモノマーの相対的分布に影響を与えないかった。さらに、これらの系は、依然として塩基性不純物が存在するとき毒性作用にさらされると、効率的に機能するためには望ましくないほど過剰のアルモキサンを必要とする。

アルモキサン助触媒と共に用いられるビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物は、同族体のビス(シクロベンタジエニル)チタニウムまたはジルコニウム触媒と比較するとき、触媒活性、ポリマー分子量、またはコモノマーの挿入の程度または無作為性(randomness)に関して、もしあつたとしてもほんのわずかの長所しか提供しない。これはギアネットィ(Gianetti)、ニコレッティ

挿入を容易にし、このようなコポリマー中のこのようなコモノマーの相対的分布を変える触媒系が必要であるとともに容易に理解される。

発明の概要

今や、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のいくつかが、本発明のイオン性触媒のすべてによって排除され、または少くとも減少すること、そして先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のすべてが、本発明のイオン性触媒のいくつか、およびそれによって提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマー重合プロセスによって排除されまたは少くとも減少することが発見された。そこで、本発明の目的はオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合に有用な改良イオン性触媒系を提供することである。本発明のもう一つの目的はこのような改良触媒の製法を提供することである。本発明のその他の目的はこのような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明のもう一つの目的はイオン平衡逆転を受けないこのような改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は生成ポリマーの分子量および分子量分布をよりよくコントロールできるこのような改良触媒を提供することである。本発明の別の目的は、火事の危険性がより少なくて使用できるこのような改良触媒を提供することである。本発

イ(Nicoletti)およびマゾチ(Mazzochi)(J.Polym.Sci.. Polym.Chem.1986、28巻、2117-2133ページ)によって示唆された、彼等は、ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度は同様なビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれより5~10倍遅いが、これら二触媒によって形成されたポリエチレンの分子量にはほとんど差がない、と主張した。歐州特許出願第200851A2号(1986)は、エチレンとプロピレンとの共重合においてはビス(シクロベンタジエニル)チタニウム、ジルコニウム、とハフニウム化合物との間に、ポリマー分子量に関する分子量分布またはプロピレンをランダムに挿入する能力に関するほとんど差がないことを示唆している。しかしながら最近、エヴェン(Even)等はJ.Am.Chem.Soc.,1987、109卷、6544-6545ページに、アルモキサン助触媒と共に用いられるキラルハフニウムメタロセン化合物が同族のキラルジルコニウムメタロセンによって得られるものよりも高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを与えることを開示した。

これまでに考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1) 分子量および分子量分布をよりよくコントロールでき、(2) 活性化平衡にさらされず、(3) 好ましくない助触媒の使用を含まない改良された触媒系が必要であることは明らかである。より高分子の重合生成物の製造を容易にし、大量のコモノマーのコポリマーへの

明のまた別の目的は、比較的高分子のポリマーを与える或る程の改良触媒、特に成る程のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、比較的大量の複数のコモノマーを含むコポリマーを与える、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或る種の改良触媒、特に成る程のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、これら触媒で製造され、比較的狭い分子量分布をもち、或る金属不純物のない重合生成物を提供することである。本発明のまた別の目的は、これら触媒の成るもので製造される、比較的高い分子量をもつ重合生成物を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、これら触媒の成るもので製造され、比較的大量の複数のコモノマーを含み、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或るコポリマーを製造することである。本発明の上述のおよびそれ以外の目的、および長所は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがって、上述のおよびその他の目的および長所は、最低二つの成分を結合することによってつくれられる触媒を使用することによって達成される。それら成分の第一は、第二成分または少くともその一部、たとえばそのカチオン部分と結合する最低1箇のリガンドを含む第IV-B族金属化合物のビス(シクロベンタジエニル)誘導体である。それら成分の第二は、上記第IV-B族金属

化合物（第一成分）に含まれる最低1種のリガンドと非可逆的に反応するカチオンと、（アニオンに）共有結合的に配位した複数の親水性基から成り中心の形式的に電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう（shield）。単独の配位錯化合物であるアニオンであって、かさが大きく、不安定で、第二成分のカチオンを含むいかなる反応に対しても安定であるアニオンとから成るイオン交換性化合物である。その電荷をもった金属またはメタロイドは、水溶液によって加水分解されない配位錯化合物を形成することのできる金属またはメタロイドである。第一および第二成分を組み合わせると、第二成分のカチオンは第一成分のリガンドの一つと反応し、それによって、形式的な配位数3、原子価+4をもつ第IV-B族金属カチオンと、第一成分から形成される金属カチオンと適合し、それには配位しない上記のアニオンとから成るイオン対を生成する。第二化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒としての機能を妨害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することができなければならず、混合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるために十分に不安定でなければならない。たとえばボックマン（Bachmann）およびウィルソン（Wilson）は、ビス（シクロベンタジエニル）チタニウムジメチルがテトラフルオロ硼酸と反応してビス（シクロベンタジエニル）チタニウムメチルテトラフルオロボレートを

るアニオンから成る塩である最低1種類の第二化合物とを結合させることによってつくられる。

ここで元素周期表のすべての参考は、CRC Press社（CRC Press, Inc.）が1984年に出版し、著作権を取った元素周期表を参照している。また族（一つまたは複数）のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされる族（一つまたは複数）を参照する。

ここに用いられる用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは、上記カチオンに多く配位し、その結果中性ルイス塩基によって置換される程十分に不安定であるアニオンを意味する。用語“適合性非配位性アニオン”は、特に、本発明の触媒において安定化アニオンとして機能するとき、アニオン置換基またはその断片を上記カチオンには移さず、それによって中性の四配位メタロセンおよび中性の金属またはメタロイド副産物を形成するアニオンを指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性にまで分解しないアニオンである。用語“メタロセン”は、ここで用いられるとき、半金属的特性を示す矽素、磷等のような非金属を含む。

本発明の改良触媒の製造において第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物；すなわちチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムのビス（シクロベンタジエニル）誘導体である。既して、有用なチタニウム、ジルコニウム

形成すると報告した（J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, 1810-1811ページ）。しかしそのアニオンはエチレンによって置換されるほど十分に不安定ではなかった。

発明の詳細な説明

上述のように、本発明は、触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造された錯合生成物に関するものである。その触媒は、 α -オレフィンジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーを単独で、または他の α -オレフィン、ジオレフィンおよび/または他の不飽和モノマーと組み合わせて重合するために特に有用である。改良触媒は、第二化合物のカチオンと結合する最低一つのリガンドを含む元素周期表第IV-B族金属のビス（シクロベンタジエニル）誘導体であって、形式的には配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することのできる最低1種類の第一化合物と、上記第IV-B族金属化合物によって遮離される最低一つのリガンド（置換基）と非可逆的に結合するプロトンを与えることのできるカチオンおよび電荷をもつ金属、またはメタロイドコアを含む単独の配位錯化合物であるアニオンであってかさが大きく、不安定で、第一成分から形成される第IV-B族金属カチオンと適合し、それには配位せず、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の α -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を妨害することなく第IV-B族金属カチオンを安定することのでき

およびハフニウム化合物は次の一般式によってあらわされる：

1. $(A-Cp)NX_1X_2$
2. $(A-Cp)\overline{NX'}_1\overline{X'}_2$
3. $(A-Cp)ML$
4. $(Cp^\pm)(CpR)\overline{NX}_1$

ここで：

$(A-Cp)$ は $(Cp)(Cp^\pm)$ または $Cp-A'-Cp^\pm$ で Cp および Cp^\pm は同じか異なる置換または未置換のシクロベントジエニル基で、ここで A' は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基である； M はチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから成る群から選択される金属で； L はオレフィン、ジオレフィンまたはアリインシリガンド； X_1 および X_2 はハイドライド基、1～約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された、1～約20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であってこの有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基が独立的に1～約20個の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立に選ばれ； X'_1 および X'_2 は金属原子と結合して金属サイクル（metallacycle）を形成し、ここで金属原子、 X'_1 および X'_2 が約3～約20個の炭素原子を含む炭化水素環を形成し； R は、これもまた金属原子に結合しているシクロベンタジエ

ニル基の一つにある置換基、好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロペンタジエニル基の各炭素原子は、独立的に、置換されていないか、ヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが第IV-A族元素から選ばれるヒドロカルビル置換メタロイド基およびハロゲン基から成る群から選択される同じく異なる基で置換される。シクロペンタジエニル基の最低1箇の水素原子を置換する通したヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は、1～約20箇の炭素原子をもち、直鎖および分岐状アルキル基、環状脱化水素基、アルキル置換環状脱化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様に、および X_1 および／または X_2 がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基であるとき、各々は独立的に1～約20箇の炭素原子を含み、直鎖または分岐状アルキル基、環状脱化水素基、アルキル置換シクロヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換芳香族基である。通した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノ、ジ、およびトリ置換複メタロイド基で、そのヒドロカルビル基の各々が1～約20箇の炭素原子を含む基が挙げられる。より詳細に言うならば、通した有機メタロイド基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等である。

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない実施例は、ジヒドロカルビル置換ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物、たとえばビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジエチル、ビシ（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロピル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジネオペンチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジ（*n*-トリル）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジ（*p*-トリル）等；（モノヒドロカルビル置換-シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物、たとえば（メチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）およびビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、（エチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）およびビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、（プロピルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）およびビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、【（*n*-ブチル）シクロペンタジエニル】（シクロペンタジエニル）およびビス【（*n*-ブチル）シクロペンタジエニル】ジルコニウムジメチル、【（*t*-ブチル）シクロペンタジエニル】（シクロペンタジエニル）およびビス【（*t*-ブチル）シクロペンタジエニル】ジルコニウムジメチル、

ブル) シクロベンタジエニル】 ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(ベンジルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ベンジルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(メチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(メチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(エチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(エチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(プロピルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(プロピルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、【(n-ブチル) シクロベンタジエニル】(シクロベンタジエニル) およびビス【(n-ブチル) シクロベンタジエニル】 ジルコニウムジハイドライド、【(i-ブチル) シクロベンタジエニル】(シクロベンタジエニル) およびビス(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(ベンジルシクロベンタジエニル)(シク

ロベンタジエニル) およびビス(ベンジルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド等; (ポリヒドロカルビル酸根シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(テトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(ペルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジメチル、(インデニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウムジメチル、(ジメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム

ジハイドライド、(テトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ペルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ペルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(インデニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(インデニル)ジルコニウムジハイドライド等；(金属ヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルスチニルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルブラムビルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル等；シリル置換(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(トリメチルシリル)、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(フェニルジメチルシリル)等；(架橋ーベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばメチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、メチレンビ

ス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライドおよびジメチルシリルビス(シクロベンタジエニル)ジメコニウムジハイドライド等；ビス(シクロベンタジエニル)ジルコナサイクル、たとえばビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコナシクロブタン、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコナシクロベンタン、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコナインダン等；オレフィン、ジオレフィンおよびアリインリガンド置換ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル)(1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)(2,3-ジメチル1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(ベンジン(benzene))ジルコニウム等；(ヒドロカルビル)(ハイドライド)置換ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム(フェニル)(ハイドライド)、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム(メチル)(ハイドライド)等；シクロベンタジエニル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムハイドライド、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムフエニル等である。

ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルブラムビルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルブラムビルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド等；(ハロゲン置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(トリメチルシリル)ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(フェニルジメチルシリル)等；(架橋ーベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばメチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、メチレンビ

例証的ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムおよびビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物の同様なリストも作成することができるが、それらのリストはビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物に関してすでに示したリストとほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないようになる。しかしながら熟練せる当業者は、上に記載のビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物のいくつかに相当するビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物およびビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物が知られていないことに気がついている。そこでそのリストはこれらの化合物の分だけ減る。本発明の触媒組成物に有用な他のビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物および他のビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物並びに他のビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物は熟練せる当業者にはもちろん明らかである。

本発明の触媒の製造において第二成分として有用な化合物は、プロトンを与えることのできるブレンステッド酸であるカチオンと、電荷をもった金属またはメタロイドコアを含む單一の配位錯合化合物を含む適合性非配位性アニオンであって、比較的大きく(かさ高)、二化合物が結合したとき生成する活性触媒層(第IV-B族カチオン)を安定させることができ、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不活性の物質またはその他の中性ル

イス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるために十分不安定であるアニオンとから成る。上述のように、水中で安定である配位錯化合物を形成できるいかなる金属またはメタロイドでも第二化合物のアニオンに使用され、含まれる。適した金属としては、(これに制限されるものではないが)アルミニウム、金、白金等がある。適したメタロイドとしては(これに制限されるわけではないが)硼素、焼、シリコン等がある。単一の金属またはメタロイド原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む化合物はもちろん公知であり、多くの、特にアニオン部分に単一の硼素原子を含むそのような化合物が市場に出ている。これを考慮すると、単一の硼素原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む塩がより好ましい。

概して、本発明の触媒の製造に有用な第二化合物は次の一般式によってあらわされる:

$$[(L' - H)^+]^d [(M')^{**} Q_1 Q_2 \cdots Q_n]^d$$

ここで:

L' は中性ルイス塩基;

H は水素元素;

$[L' - H]$ はブレンステッド酸;

M' は元素周期表の第V-B~V-A族の範囲内の族、すなわちV-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-A族から選択される金属またはメタロイドである;

$Q_1 \sim Q_n$ は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシドおよびアリルオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、 $Q_1 \sim Q_n$ のどれか(しかし一つより多くではない)がハリド基で、残りの $Q_1 \sim Q_n$ は上記の基から独立的に選択される: m は1から7までの整数; n は2から8までの整数; $a = d$ 。

本発明の触媒の製造に特に有用である硼素を含む第二化合物は次の一般式によってあらわされる:

$$[(L' - H)^+]^d [BA_{r1} A_{r2} X_3 X_4]^d$$

ここで:

L' は中性ルイス塩基;

H は水素元素;

$[L' - H]$ はブレンステッド酸;

B は原子番号3の硼素;

A_{r1} および A_{r2} は約6~20の炭素原子を含む同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基で、安定な環構基によって互いに連結されていてもよい; X_3 および X_4 は、ハイドライド基、ハリド基(同時にには X_3 か X_4 のどちらかがハリドであるという条件つきで)、1~約20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1箇かそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1~約20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、各ヒドロカルビル置換基が1~約20の炭

素原子を含み、金属が元素周期表の第IV-V族から選択されるヒドロカルビル置換金属(有機メタロイド)基等から成る群から独立的に選択される。

概して、 A_{r1} および A_{r2} は、独立的に、約6~約20の炭素原子を含むいかなる芳香族または置換芳香族炭化水素基であってもよい、適した芳香族基は一但しこれに制限されるわけではない—フェニル、ナフチルおよびアントラセニル基を含む。有用な置換芳香族炭化水素基上の適した置換基は一但しこれに制限されるわけではない— X_3 または X_4 として有用であるような、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基、アルコキシ基、アルキルアミド基、フルオロおよびフルオロヒドロカルビル基等である。その置換基は、硼素原子に結合している炭素原子に対して、オルト、メタまたはパラの位置であってよい。 X_3 および X_4 のどちらかまたは両方がヒドロカルビル基であるとき、各々は A_{r1} および A_{r2} のように同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族基であるか、同じくその各々が1~約20の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル、アルケニルまたはアルキニル基、約5~約8の炭素原子をもつ環状炭化水素基、または約6~約20の炭素原子を有するアルキル置換環状炭化水素基であってよい。また X_3 および X_4 は独立的にアルコキシおよびジアルキルアミド基—ここで上記アルコキシおよびジアルキルアミド基のアルキル部分は1~約20の炭素原子を含む—、1~約20の炭素原子を有するヒドロカルビ

ル基および有機メタロイド基等であってもよい。上述のように、 A_{r1} および A_{r2} は互いに連結していてもよい。同様に、 A_{r1} および A_{r2} のどちらかまたは両方が X_3 か X_4 に連結することができる。最後に、 X_3 および X_4 は適當な環構基によって互いに連結することもできる。本発明の改良触媒の製造において第二成分として用いられる硼素化合物の例的的だが制限的でない例は、トリアルキル置換アンモニウム塩、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(p -トリル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(α -トリル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(α , β -ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(α , β -ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(p -トリフルオロメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硼素、トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(α -トリル)硼素等; N,N -ジアルキルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、 N,N -ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、 N,N -2,4,6-ベンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素等; ジアルキルアンモニウム塩、たとえばジ(1-ブロピル)アンモニウムテトラ(ベ

特表平1-502036(10)

シクロフルオロフェニル) 硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル) 硼素、等；およびトリアリールホスファニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル) 硼素、トリ(メチルフェニル) ホスファニウムテトラ(フェニル) 硼素、トリ(ジメチルフェニル) ホスファニウムテトラ(フェニル) 硼素等である。

第二成分として有用なその他の金属およびメタロイドを含む適した化合物の同様なリストも作成可能であるが、そのようなリストは完全な開示には必要であるようにはみえない。この点に関して上記のリストはすべてを網羅することを意図していないことに注意すべきであり、有用なその他の硼素化物並びに他の金属またはメタロイドを含む有用化合物は、熟練せる当業者には上述の一般式から容易にわかる。

概して、および上に明記した大部分の第一成分が上に明記した大部分の第二成分と結合して活性オレフィン重合触媒を生成する一方、連続重合操作には、第一化合物から最初に形成される金属カチオンまたはその分解度物が比較的安定な触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。さらに、第二成分の酸性度が第一成分に比較して十分大きく、必要なプロトン移動を容易にすることも重要である。逆に金属錯化合物の塩基性は、必要なプロトン移動を容易にする

ほど十分大きくなければならない。或るメタロセン化合物一例証的だが非制限例としてビス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルを用いることは、最も強いプロンステド酸以外のすべてとの反応に抵抗し、したがって本発明の触媒を形成する第一の成分としては適さない。従して、水溶液によって加水分解されるビス(シクロペンタジエニル)金属化合物はここに記載される触媒を形成するための第一成分として適していると考えることができる。

本発明の触媒の形成のための、第一(金属含有)成分の第二成分への結合に関して注意すべきことは、活性触媒生成のために結合する二化合物が、アニオンの断片一特にアリル基一の、金属カチオンへの移動を避け、それによって触媒的不活性な種の形成を避けるように選択されなければならないといろいろである。これはアニオンのシクロペンタジエニル炭素原子上の置換基並びに芳香族炭素原子上の置換基に起因する立体障害によって行われる。それに引続いて、ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)は、未置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)と比較して、より広範囲の第二化合物と共に有効に用いられることがわかった。しかしながら、シクロペンタジエニル基上の置換基の量および大きさが極端につれて、分解に対してより抵抗するアニオンを含む第二化合物、たとえばフェニル環のオルト位置に置換

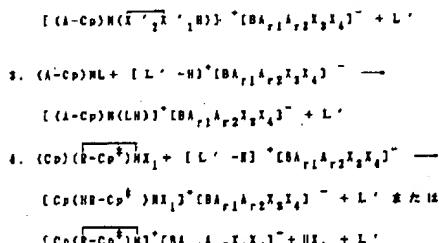
基をもつ第二化合物で、より有効な触媒が得られる。そのアニオンの、分解に対する抵抗をより大きくするもう一つの手段は、そのアニオンの弾素置換、特に、ペルフルオロ置換によって与えられる。弾素置換安定化アニオンはその後広範囲の金属化合物(第一成分)と共に用いることができる。

概して、その触媒は、適當な溶媒中で、約-100℃～約800℃の温度範囲で二成分を結合することによってつくられる。その触媒を用いて、2～約18の炭素原子を有するヨーオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーおよび／または4～約18の炭素原子を有するジオレフィンをそれだけで、または組み合わせて重合できる。その触媒はヨーオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーをその他の不飽和モノマーと一緒に組み合わせて重合するためにも用いられる。概して重合は先行技術で公知の条件で行われる。触媒系の成分が重合プロセスに加えられ、混練モノマーを含む適した溶媒または溶媒剤が上記重合プロセスに用いられる場合は、触媒系はその場所で(*in situ*)形成されることは当然理解される。しかしながら触媒を、重合段階に加える前に、別の段階で適當な溶媒中で形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類のものを含まないが、触媒の成分は湿気および酸素に敏感であり、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境中でとり扱かたり、移動したりすべきである。

上記のように、本発明の改良触媒は適した溶媒または溶媒剤中でつくられるのが好ましい。適した溶媒または溶媒剤はオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において溶媒として有用な、先行技術で公知のあらゆる溶媒を含む。そこで必ずしも制限的でない適した溶媒としては、直鎖状および分枝鎖炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等；環式および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等、および芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等がある。適した溶媒は、モノマーまたはコモノマーとしてはたらく液体オレフィンも含む、これらには、エチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロペンテン、1-ヘキサン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1,4-ヘキサジエン、1-オクテン、1-デセン等がある。適した溶媒としてはさらにも、従来のチーグラー-ナック型重合触媒を用いる場合には重合溶媒として既に立たない塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼンもある。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒をつくるのに用いられる二化合物が適當な溶媒または溶媒剤中で結合する場合には、第二化合物のカチオン(酸性プロトン)の全部または一部が、金属含有成分(第一成分)の置換基の一つと結合する。第

一成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合には中性化合物が遊離し、その中性化合物は溶液中に残るかまたはガスとして放出される。この点に関して、注意しなければならないのは、金属含有成分（第一成分）中の X_1 または X_2 が水素化物(hydride)であると自らは水素ガスが遊離する、ということである。同様に、 X_1 か X_2 がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2.3または4のそれらに相当する式をもつ場合、金属含有（第一成分）上の置換基の一つはプロトン化されるが、既して置換基は金属から遊離しない。第一成分対第二成分のモル比は1:1かそれ以上であることが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基(conjugate base)は、もし残っているならば、溶液中に残る中性化合物かまたは生成した金属カチオンとの錯化合物である、但し、概ね第二化合物は、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱いか、または存在しないように選択される。したがって、この共役塩基の立体的かさが大きくなるにつれて、それは活性触媒を妨害することなく溶液中にとどまっているだけである。同様に、第二化合物のカチオンがトリアルキルアンモニウムイオンである場合はこのイオンは水素原子を遊離してガス状水素、メタン等を形成し、このカチオンの共役塩基は三級アミンである。同様にして、カチオンが、本発明において必要なように、最低一つの反応性プロトントを含むヒドロカルビル置換ホスフォニウムイオンであるとすれば、



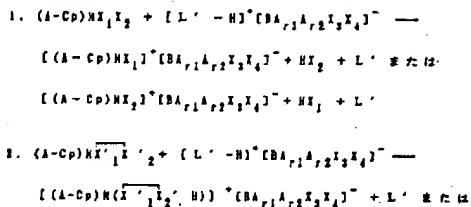
上記の反応式において、数字は、有用な第IV-B族金属-メタロセン化合物（第一成分）の一般式と組み合わせて示される数字と対応する。既して上記の反応式中の生成物、特に金属カチオンの安定性および生成速度は、溶液の選択、選択した $[L' - H]^+$ の酸性度、待定の L' 、アニオン、反応が完了する程度、選択した金属の特定のジシクロベンタジエニル錯体によって変化する。既して、最初に生成したイオン対が活性金属触媒であり、オーオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで、または他のモノマーと組み合わせて重合する。しかし若干の例では、最初の金属カチオンが分解して活性金属触媒を与える。

上述のように、上に明記した大部分の第一化合物は上に明記した大部分の第二化合物と結合し、活性触媒、特に活性重合触媒を形成する。しかしながら実際の活性触媒は、それを分離し、後に確認ができるほどには必ずしも十分安定ではない。その上、および最初に形成された金属カチオンの多くは比較的安定である一方、最初に

このカチオンの共役塩基はホスフィンである。

特定の理論によってしばられたくないが、金属含有成分（第一成分）の置換基（リガンド）の一つが遊離するとき、触媒生成に用いられる第二化合物にもともと含まれる非配位性アニオンが、第一成分から生成する形式的には配位数3、電子数+4をもった金属カチオンか、その分解産物と結合し、それを安定させる。その金属カチオンおよび非配位性アニオンは、その触媒が1種類またはそれ以上のオレフィン、ジオレフィン、および/またはアセチレン性不飽和モノマーと、それだけで、または1種類かそれ以上のその他のモノマーまたは別の中性ルテュイス塩基と一緒に接触するまでは、そのように結合したままである。上記のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって速やかに置換されて重合を容易ならしめるよう、十分不安定でなければならない。

本発明の触媒の形成時におこる化学反応は、より好ましい朝采含有化合物が第二成分として用いられる場合は、ここに示す次のような一般式を参照してあらわされる：



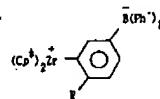
形成された金属カチオンは1種類またはそれ以上のその他の触媒的活性種に分解することがよくあることが明らかになった。

特定の理論にしばられることを望まないが、まだ特徴づけられていない活性触媒種-活性分解産物を含むことは、分離され、十分特徴づけられたそれらと同じ型のものであるか、または少なくとも、触媒としてはたらくために必要な不可欠のイオン構造を保有していると考えられる。より詳細に言うならば、今までに分離されていない活性触媒種-活性分解生成物も含むことは次の点において、分離され特徴づけられた活性触媒種と同じ型のものである、すなわちこれらの種類はビス(シクロペンタジエニル)金属中心を含み、その中心はカチオン性で不飽和のままであり、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和化合物と反応する金属-炭素結合を有すると考えられている。さらに、分解産物は水素ガスと反応して、カチオン性ハイドライド錯化合物 $[Cp' CpNH]^+ X^-$ を含む一般的平衡状態に入ると考えられる。

この運動が最も良く示されるのは、第二成分としてテトラフェニルボレートを用いるペルアルキルシクロベンタジエニル系である。たとえば、トルエン中で $Cp^+_2 ZrNe_2$ ($Cp^+ = C_5 H_5$) と $[Bu_3 NH]^+ [B(Pb')_4]^-$ ($Pb' = パラ$ の位置に水素またはアルキル基をもつフェニルまたはパラ-アルキルフェニル) とを反応させると $[Cp^+_2 ZrNe_2]^+ [B(Pb')_4]^-$ が生

特表平1-502036(12)

成し、それは不安定で、メタンを失って分解し、单一の触媒的活性な産物を与える。その深紅色の生成物はNMRスペクトロスコピーおよび単結晶X線回折によって十分に特徴づけられた。この型の双極子イオンの一般的構造は以下に示される：



ここで：

Cp^* はベルアルキル置換シクロベンタジエニル基で、このアルキル置換基の各々は同じか異なる $C_1 - C_{20}$ アルキル基、より好ましくは同じか異なる $C_1 - C_6$ アルキル基、最も好ましくは同じか異なる $C_1 - C_4$ アルキル基である； B は硝素； Zr はジルコニウム； PPh_3 はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3箇の PPh_3 の各々は同じかまたは異なり、アルキル置換基は $C_1 - C_{14}$ 、より好ましくは $C_1 - C_6$ 、最も好ましくは $C_1 - C_4$ である； そして

R は水素または 1 ~ 約 14 の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 約 6 の炭素原子、最も好ましくは 1 ~ 約 4 の炭素原子を有するアルキル基である。

上記のベルメチル置換シクロベンタジエニル双極子イオン触媒を含むトルエン溶液に過剰の水素ガスを加えると、赤色から黄色への変色によって証明さ

れる速やかな反応がおき、濁液では黄色沈殿が生成する。系から水素を除去すると、元の双極子イオン触媒が高収量で再生する。いかなる理論にもしばられたくないが、水素と双極子イオン触媒との反応は $[Cp^*_2 ZrH]^+ [B(PPh_3)_4]^-$ を生成する。この反応の可逆性質は、その他の分光学的証拠と共に、ハイドライドカチオンが双極子イオン種と化学的平衡状態にあることを示唆している。

前述のことと一致して、ビス(ベルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(ローブチル)アンモニウムチトラ(フェニル)硝素、トリ(ローブチル)アンモニウムチトラ(p-トリル)硝素、およびトリ(ローブチル)アンモニウムチトラ(p-エチルフェニル)硝素と反応させると安定な重合触媒がつくられる。安定な重合触媒は、ビス(エチルチトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(ローブチル)アンモニウムチトラ(p-トリル)硝素と反応させたときにもつくられる。これらのどの場合にも反応体を温度範囲約 0 °C ~ 100 °C で適当な芳香族溶媒に加えることによって安定な重合触媒がつくられる。発明者が知り得ること、およびその情報に基づくと、ビス(ベルヒドロカルビルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジアルキルおよびジハイドライドを、未置換または p-置換チトラ(アリール)硝素アニオンと共に用いて、安定な双極子イオン重合触媒をつくることもできることが明らかである。

既して、本発明の方法によって形成される安定な触媒は、溶媒から分離され、その後の使用のために保存される。しかし安定性の小さい触媒は概ね、最後にオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン不飽和モノマーの重合に用いるまで溶媒中に保持される。本発明の方法によって製せられる触媒はどれでも、二者並一的に、その後の使用のために溶媒中に保持されてもよいし、製造直後に重合触媒として使用してもよい。その上、そして上記のように、重合中に個々の成分を重合容器に通すことによって触媒をそのままの場所で (in situ) 形成することもできる。その容器中でそれら成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

第一化合物対第二化合物の比が 1:1 で、濃度が約 10^{-5} M 以下であるとき、その触媒はオレフィン重合のために活性でないことがよくある。発明者は特定の理論にしばられることを望んでいないが、希釈剤またはモノマー中に偶然にある酸素または水分が触媒を不活性化すると信じられている。しかし第一化合物対第二化合物の比が 2:1 ~ 10:1 またはそれ以上であるときは、第二成分の濃度はたった約 10^{-6} M でよい。

ハフニウムを含む第一化合物が金属または硝素のようなメタロイドおよびより弱い酸性のアンモニウムカチオン—例えばトリ(ローブチル)アンモニウムチトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝素を用いる—と反応し、それから生成した触媒が本発明の重合プロセスに用いら

れると、モノマーのとり込みが始まる前に、約 1 ~ 約 15 分またはそれより長い誘導期間が認められることがある。この現象は、ハフニウム化合物の濃度が約 10^{-4} M 以下で、第二化合物のそれが約 10^{-5} M 以下であるときに最も顕著である：触媒溶液の濃度がより高い場合には誘導期間は認められないことが多い。ジルコニウム含有第一化合物を用い、第二化合物の濃度が約 10^{-6} M またはそれ以下である場合にもそれは認められる。発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、生成した触媒種は重合プロセスにおいて分解し、触媒的に不活性な金属含有化合物を生成し、同じかまたは異なる第二成分を再生すると考えられる。この新しい第二成分は存在する過剰の第一成分を活性化し、本発明の活性触媒種を再生する。特定の理論にしばられたくないが、触媒濃度の増大またはより強い酸性のアンモニウムカチオンの使用は、この誘導期間を短かくするか、完全に除去すると信じられる。

既して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のテーグラーーナック触媒に関する先行技術で公知の条件下で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン不飽和モノマーをそれだけで或いは他のオレフィンおよび/または他の不飽和モノマーと組み合わせて重合する。本発明の重合プロセスにおいて、分子量は触媒濃度および重合温度および重合圧力の間数であるようみえる。本発明の触媒で製造されるポリマーは、

顯著な物質輸送(base transport)効果がない状態で製造される場合、既して比較的狭い分子量分布を有する。

本発明の触媒の成るもの、特にハフノセンを基礎とするそれらは一例としてビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素の三置換アンモニウム塩からつくられる触媒を用いる一過性移動剤を使わずに、ヨーオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの重合および共重合のためにここに記載したように用いるとき、比較的狭い分子量分布をもった、極めて高い分子量のポリマーおよびコポリマーを生成することができる。この点に関して注目すべきことは、本発明の触媒で、分子量が約 2×10^8 にもなり、分子量分布が約1.5～約15の範囲内にあるホモポリマーおよびコポリマーが形成されることである。しかしながらシクロベンタジエニル基の置換基はポリマーの分子量にかなりの影響を与える。

純粋なエナンチオマーであるか、硬いキラルメクロセンの二つのエナンチオマーのラセミ型混合物である第一成分を含む本発明の触媒は、プロキラル(prochiral)オレフィン(プロピレンおよびより高級のヨーオレフィン)を重合してアイソタクチックポリマーを生成することができる。シクロベンタジエニル基の各々が置換され、二つのシクロベンタジエニル基間に共有結合の置換基を含むビス(シクロベンタジエニル)金属化合物は、この種

のアイソタクチック重合のために特に有用である。

本発明のいくつかの触媒、特に堿素を含む第二成分と結合したハフノセンを基礎とするそれらの特に質くべき特徴は、本発明の触媒を用いてヨーオレフィンをそれだけで或いはジオレフィンと組み合わせて共重合させる場合、コポリマーに挿入される、より高分子量のオレフィンまたはジオレフィンの量が、より一般的なチーグラーナック型触媒およびビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム触媒でつくられるコポリマーに比較して著しく増加しているということである。本発明の上記のハフニウム-基礎-触媒によるエチレン反応およびより高級のヨーオレフィン反応の相対的速度は、従来のIV-B群金属のチーグラーナック型触媒を用いた場合よりずっと近い。本発明の触媒でつくられたコポリマー中のモノマー分布は、特に低級ヨーオレフィンおよび低級ジオレフィンに関しては、「ほとんど完全に交互である」～「統計的にランダム」の範囲内にある。

既して、触媒を選択することによって、チーグラーナック型触媒で製造したポリマー中に認められる二、三の痕跡元素、たとえばアルミニウム、マグネシウム、塩化物等を含まないポリマー生成物を調査することができる。そこで、本発明の触媒で製造されるポリマー生成物は、金属アルキル、たとえばアルミニウムアルキルを含むより一般的なチーグラーナック型触媒で製造されるポリマーより広範囲の用途を有する。

また従来のチーグラーナック型重合触媒でこれまでに製造されたポリマーと違って、水素またはその他の過酸停止剤のないところで双極子イオン触媒で製造されるポリマーは、未飽和よりむしろ内部不飽和を多く含む。この点に関して注目すべきことは、ポリマー鎖の末端炭素原子を1番とすると、本発明のプロセスにおいて製造されるポリマーに含まれる不飽和は、より伝統的な1,2よりも、むしろ2,3である。

発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属を含むビス(シクロベンタジエニル)金属化合物であって、独立的な二つの置換または未置換シクロベンタジエニル基および1または2箇の低級アルキル基および/または1または2箇のハイドライド置換基を含む化合物を、置換または未置換のテトラ(芳香族)堿素の三置換アンモニウム塩と結合させる。アンモニウムカチオンの三置換基の各々は同じかまたは異なる低級アルキルまたはアリール基である。低級アルキルとは、炭素原子1～4個を含むアルキル基を意味する。用いるビス(シクロベンタジエニル)金属化合物がビス(ペルヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル)金属化合物である場合、未置換、または一部置換テトラ(芳香族)堿素塩が用いられる。トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)堿素、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ

(p-トリル)堿素、およびトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)堿素が特に好ましい。しかしながらシクロベンタジエニル基のヒドロカルビル置換基の数が該する場合には、置換アニオン、特にベンクトフルオロ置換アニオンが三置換アンモニウム塩に用いられる。トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(フルオロフェニル)堿素が特に好ましい。

本発明の最も好ましい実施例においては、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルまたはビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルがN,Nジメチルアリリウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素と反応して本発明の最も好ましい触媒を生成する。その二つの成分は約0℃～約100℃の温度範囲内で結合する。それら成分は芳香族炭化水素溶媒中で結合するのが好ましく、最も好ましい溶媒はトルエンである。約10秒～約10分の範囲内の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を製造するために十分である。

好ましい実施例において、生成直後の触媒を用いて、約0℃～約100℃の温度範囲および約15～約500psig(1.05～83kg/cm²)範囲の圧力で、低級ヨーオレフィン、特にエチレンまたはプロピレン、最も好ましくはエチレンを重合する。本発明の最も好ましい実施例においては、最も好ましい触媒を用いてエチレンをホモ重合させるか、エチレンを3～5箇の炭素原子を有する低級ヨーオレフ

特表平1-502036(14)

インと共重合させてプラスチックまたはエラストマー系コポリマーを得る。好ましいおよび最も好ましい実施例において、約1～約60分の範囲内の公称保持時間中、重合条件に保持され、触媒は溶媒1リットルあたり約 10^{-5} ～約 10^{-1} モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好ましいおよび最も好ましい実施例を広く説明してきたが、これは以下の実施例を参照することによってさらに明らかになると考えられる。だが実施例は単に説明のためにのみ示され、発明を制限する意図がないのは当然である。すべての実施例は標準シレンク法によってアルゴンブランケット下で、またはヴァキュウムアトモスフェアHE48-2ドライボックス中でヘリウムブランケット下で行われた。実験に用いる溶媒は、標準法により通常下で徹底的に脱水した。実施例で用いた器具およびメタロセン試薬は、買うか、または発表された方法によってつくるかした。双極子イオン錯化合物（実施例1, 4, 10, 22）は、固体状態 ^{13}C NMRスペクトロスコピーおよび溶液 ^1H NMRスペクトロスコピーによって特徴づけられた。実施例10で分離されたテトラ（ α -エチルフェニル）硼素双極子イオン錯体には、その他に、単結晶X-線結晶学によって特徴づけられた。

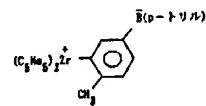
実施例 1

この実施例では、0.65gトリ（ α -ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）硼素を0.50gビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルと結合す

この実施例では、先づ、実施例1で形成された橙色沈殿物0.05gを100mLに手のついたフラスコ中のクロロベンゼン20mLに懸濁し、それから攪拌しつづけながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによってエチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

実施例 4

この実施例では、先づ、0.75gのトリ（ α -ブチル）アンモニウムテトラ（ α -トリル）硼素をトルエン50mL中に懸濁し、それからビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.52gを加えることによって、活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶媒から分離した。橙色沈殿物を濾過により分離し、ペンタン20mLで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈殿物0.55gが回収された。橙色沈殿物を分析し、次の構造を有する有機金属化合物を含むことがわかった：

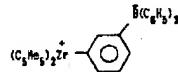


ここで*He*はメチル基である。

実施例 5

この実施例では、100mLに手のついたフラスコ中で、実施例4で得た粗反応混合物試料20mLにエチレンを通す

ことによって、安定な、分離可能な重合触媒をつくった。その結合は、先づ最初にトリ（ α -ブチル）アンモニウムナトラ（フェニル）硼素をトルエン50mLに懸濁し、その後ビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって行われた。その結合は室温で行われ、二化物間の接触を1時間続けた。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶液から分離され、澄明な母液が残った。橙色沈殿物を濾過により分離し、ペンタン20mLで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈殿物0.75gが回収された。この生成物の一部が分析され、次の一般式をもつ单一の有機金属化合物を含むことがわかった：



ここで*He*はメチル基である。

実施例 2

この実施例では、実施例1で回収した橙色沈殿物0.05gを100mLに手のついた（slide armed）フラスコ中のトルエン20mLに室温で加え、それから飛しく搅拌しながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによって、エチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

実施例 3

ことによって、大気圧でエチレンを重合した。エチレンは速やかに重合した。

実施例 8

この実施例では、実施例4で生成した橙色沈殿物0.02gをフィッシャーポーターガラス製圧力容器中のトルエン100mLに溶かし、その溶液を80°Cに加熱し、それからエチレンをこの溶液に40psig(2.8kg/cm²)で20分間通すことによってエチレンを重合した。ポリエチレン2.2gが得られ、そのポリマーの平均分子量は57,000であった。ポリマーの多分散性(polydispersity)は2.5であった。

実施例 7

この実施例では実施例4から得た橙色沈殿物0.05gをNMRチューブ中のトルエンに溶解し、それから精製アセチレン2mLを大気圧下で加えることにより、エチレンとアセチレンとを共重合させた。直ちに橙色から黄色への変色が認められた。5分後、大気圧で5mLエチレンをこの混合物に加えた。ポリマー生成につれて直ちに発熱反応が認められた。

実施例 6

この実施例では、先づ、トリ（ α -ブチル）アンモニウムテトラ（ α -トリル）硼素0.58gをトルエン50mLに懸濁し、それからビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.25gを加えることによって活性な分離可能なオレフィン重合触媒がつくられた。混合物を1時間室

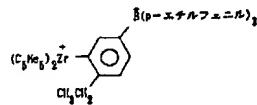
温で搅拌した。1時間後、不溶性の黄色沈澱が橙色溶液から分離した。黄色沈澱物を滤過により分離し、ベンクン20歳で3回洗い、真空中で乾かした。黄色沈澱物0.26gを回収した。

実施例 9

この実施例では、100歳機に手のついたプラスコ中で、実施例8から得た粗色母液の一部に、過剰のエチレンを大気圧下で加えた。エチレンを、黄色沈澱物の一部—それは50mL side arm'd プラスコ中のトルエンに懸濁してある—とも接触させた、そして再びポリエチレンが生成した。

実施例 10

この実施例では、先づ、1.20g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル) 副産物をトルエン50歳に懸濁し、それから0.76g ピス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチルを加えることによって活性な分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。その混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物を蒸発乾固した。生成した粗褐色固体を熱トルエンから再結晶し、1.0g 粗赤色結晶を得た。この生成物の一部を分析し、次の構造をもつ有機金属化合物であることが確認された：



80歳トルエンおよび15歳ベンタンに溶解することによって二つの活性、分離可能なオレフィン重合触媒がつくれた。次に溶液を-30°Cに冷やし、0.50g ピス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチルを加えた。混合物を搅拌しながら室温にまで温め、4時間保持した。滤過によって黄色沈澱物を紫色の反応混合物から分離した。黄色沈澱物を真空中で乾かし、0.62gの生成物を得た。黄色沈澱物の分離後、紫色の母液を蒸発乾固すると、紫色のガラス状固体0.82gが得られた。黄色および紫色生成物はNMRチューブ中のジュウテロトルエン中でエチレンを重合した。

実施例 11

この実施例においては、0.08g ピス(1,1-ビストリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、0.05g N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル) 副産物および1歳ジュウテロベンゼンをNMRチューブ中で一緒にし、それら成分を反応させることによってオレフィン重合触媒をつくった。室温で20分間放置後、NMRスペクトラムは原料物質の完全な喪失を示した。反応混合物を二部分に分け、20歳トルエンで希釈し、50歳機に手のついたプラスコに入れた。エチレンを一つの部分に加え、プロピレンを他の部分に加えた。どちらの場合にも速かな重合が認められた。

実施例 12

この実施例では、先づ0.07g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-ジメチルフェニル) 副産物をトルエン

ここでMeはメチル基である。

実施例 13

この実施例においては、実施例10で得た粗赤色結晶0.10gをトルエンに溶かし、それからその溶液を真空中で鋼鉄製オートクレーブに入れることによってエチレンを重合した。エチレンを100psig(7kg/cm²)でオートクレーブに導入し、振とうしながらオートクレーブを80°Cに加热した。10分後、反応器を大気圧まで排気し、開いた。線状ポリエチレンの収量は27gで、重量平均分子量は約52,000である。

実施例 14

この実施例では、先づ、0.78g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p,p-ジメチルフェニル) 副産物をトルエン50歳に懸濁し、0.50g ピス(ベンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチルを加えることによって活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物は室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物は蒸発乾固した。生成した粗赤褐色固体をベンタン30歳で洗い、真空乾燥すると、トルエン可溶性の褐色固体0.56gが得られた。褐色固体および粗反応混合物の両方を100歳機に手のついたプラスコ中のトルエン40歳に溶解した。大気圧エチレンを重合するものが認められた。

実施例 15

この実施例では、先づ0.78g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p,p-ジメチルフェニル) 副産物をトルエン

モニウムテトラ(p-トリル) 副産物を50歳トルエンに懸濁し、それから0.50g (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応混合物を室温で18時間搅拌すると、青緑色の均質な溶液が得られた。反応混合物を真空中で乾かし、30歳ベンタンで洗い、それから100歳のトルエンに再溶解した。生成した青緑色の溶液をガラスの圧力容器中に滤過し、1.5気圧のエチレン下で搅拌した。エチレンにさらすと、直ちに発熱反応とポリマー生成が認められた。ポリエチレン収量は15分後、4.5gであった。

実施例 16

この実施例では、先づ0.1g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル) 副産物を5歳4g 一ベンゼンに懸濁し、それから0.05g (ベンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチルを加えることによってオレフィン重合触媒をつくった。反応は30分後に完了した。それから緑色溶液を真空中で乾燥し、緑色のガラス状固体を得た。緑色生成物を20歳トルエンで抽出した。別々の実験でトルエン抽出液をエチレン、プロピレン、およびエチレンとプロピレンとの混合物にさらした。どの場合にも顕著な重合活性が認められた。

実施例 17

この実施例では、先づ0.22g トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-ジメチルフェニル) 副産物をトルエン

特表平1-502036(16)

実施例 19

この実施例では、0.18gトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素を50mlトルエンに入れ、それから0.12gビス[1,8-ビス(トリメチルシリル)シクロヘンタジエニル]ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜をかぶせ、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(今度は黄色で均質である)を1.5気圧のエチレンで加圧し、烈しく搅拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の5分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80°Cまで)。15分後、反応容器を排出させ、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

実施例 20

この実施例では、0.34gトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素を50mlトルエンに懸濁させ、それから0.18g(ベンタメチルシクロヘンタジエニル)(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜を蓋をし、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(上の黄色溶液、不溶性橙色オイル)を1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく搅拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80°Cまで)。10分後、反応容器を排気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

実施例 21

この実施例では、0.12gトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素および0.04gビス(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジメチルを、250mlフラスコ中の100mlトルエン中で結合させることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。フラスコをゴム薄膜でキャップし、80°Cで3分間搅拌した。それから1.5気圧のエチレンと、3mlの1-ヘキセンをフラスコに加えた。20分後、フラスコのガスを排気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。白色生成物を通過により集め、真空中で乾燥して8.0gヘキセン-エチレンコポリマーを得た。コポリマーの融点は125°Cであった。

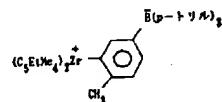
実施例 22

この実施例において、先づ、1.80gトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(p -トリル)堿素を50mlトルエンに懸濁し、それから1.00gビス(エチルテトラメチルシクロヘンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって、活性、半離可能のオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶液から分離した。その橙色沈殿物を通過によって分離し、20mlベンタンで3回洗い、真空乾燥した。橙色沈殿物0.55gが回収された。橙色沈殿物を

実施例 20

この実施例では、0.34gトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)堿素を50mlトルエンに懸濁させ、それから0.10gビス(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器をゴム薄膜で蓋をし、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(不溶性黄色オイル上に黄色溶液)を1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく搅拌した。エチレンの速かな重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80°Cまで)。10分後、反応容器を排出し、メタノールを加えてまだ活性な触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は2.1gであった。

分析し、次の構造をもつ有機金属化合物を含むことが判明した：



ここでBtはエチル基、Meはメチル基である。

実施例 23

この実施例では、実施例22で生成した橙色沈殿物0.05gをジュクテロトルエン2mlに溶かし、5mm NMRチューブに入れ、ゴム薄膜でキャップした。エチレン(1気圧で2ml)を注射器を経て加えると、直ちに重合した。

実施例 24

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、窒素を含まない乾燥ヘキサン400mlを含む1リットルーステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で4mlビス(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび12mlトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)堿素を含むトルエン溶液40mlを加えることによって、エチレンと1-ブテンをヘキサン希釈剤中に共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーヴに加え、それをさらに85psig(6.6kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、80°Cで7分間加熱した。反応器のガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した。分離したコポリマーの収量は9.2gだった。そのポリマー

特表平1-502036 (17)

の重量平均分子量は108,000で、分子量分布は1.97だった。組成物分布分析は、幅指示(breadth index)88%を示した。

実施例 25

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で4 mgビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび12mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸を含むトルエン溶液40mlを加えることによって、エチレンと1-ブチントリオキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーヴに加え、それをさらに65psig(4.8kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、50°で1時間加熱した。反応器のガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した。分離したコポリマーの収量は27.2gであった。ポリマーの重量平均分子量は28,000で、分子量分布は1.8であった。組成物分布の分析の結果、メシアノーコモノマー含量が8.3モル%で、幅指数が81%であることがわかった。

フルオロフェニル)硝酸を含むトルエン溶液25mlを加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ブチントリオキサン希釈剤中でエチレンと1-ブチルを共重合させた。1-ブテン(100ml)をオートクレーヴに加え、これをさらに65psig(4.8kg/cm²)のエチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、50°で1時間加熱した。オートクレーヴのガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した。分離したコポリマーの収量は27.2gであった。ポリマーの重量平均分子量は28,000で、分子量分布は1.8であった。組成物分布の分析の結果、メシアノーコモノマー含量が8.3モル%で、幅指数が81%であることがわかった。

実施例 26

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む、1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で、9 mgビス[(p-ブチル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルおよび2.9 mg N,N-ジメチルアリニニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸から作られる】を、窒素下で蒸溜トルエン10.0mlに溶かすことによってつくられた。この触媒溶液の0.4 ml部分を低圧窒素によって一定容積の注射管に移し、それを25°に保持した。エチレンを、全圧1500バールでオートクレーヴに圧入した。反応器内容物

実施例 27

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む、1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で、9 mgビス[(p-ブチル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルおよび2.9 mg N,N-ジメチルアリニニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸から作られる】を、窒素下で蒸溜トルエン10.0mlに溶かすことによってつくられた。この触媒溶液の0.4 ml部分を低圧窒素によって一定容積の注射管に移し、それを25°に保持した。エチレンを、全圧1500バールでオートクレーヴに圧入した。反応器内容物

を1000rpmで1分間搅拌し、同時に、触媒溶液を搅拌中の反応器に過剰の圧力で速かに注入した。温度および圧力の変化を120秒間連続的に記録し、内容物を速かに排出し(vent)、ポリマーを得た。反応器をキシリソで洗い、内側に残るポリマーを全部集め、全ポリマーを真空中で乾燥した。分離ポリエチレンの収量は0.58gであった。このポリマーの重量平均分子量は21,000で、分子量分布は10.6、密度は0.958 g/mlであった。

実施例 28

この実施例では、あらかじめ窒素で一掃し、乾燥、無酸素ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で、10mlトルエン中15mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を、それから5分後に12mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび30mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸を含むトルエン溶液(50ml)を加えることによってエチレンを重合した。オートクレーヴを90psig(6.3kg/cm²)で加圧し、60°で搅拌した。1時間後、オートクレーヴのガスを排出し、開けた。分離した線状ポリエチレンの収量は73.8gであった。この物質の重量平均分子量は1,100,000で、分子量分布は1.78であった。

実施例 29

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼

製オートクレーヴに、先づ、25mlトルエン中15mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を加え5分間搅拌してから、17mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび42mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、エチレンおよびプロピレンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。プロピレン(200ml)をオートクレーヴに加え、そこにさらに50psig(3.5kg/cm²)エチレンを圧入した。オートクレーヴを60°で15分間搅拌した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物中の残留ヘキサンを空気流下で蒸発させた。分離したコポリマーの収量は61.0gであった。このコポリマー(エチレンは85.1wt%であった)の重量平均分子量は108,000、分子量分布は2.9であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、統計的にランダムなコポリマーであることを示した。

実施例 30

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに31mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび11mgN,N-ジメチルアリニニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝酸を含むトルエン溶液50mlを窒素気流下で加えることによって、エチレンおよびプロピレンを大量のプロピレン中で共重合させた。プロピレン(400ml)をオートクレーヴに加え、さらに120psig(8.4kg/cm²)エチ

ンを圧入した。15分間50℃で搅拌後、反応器のガスを排出し、開けた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したコポリマーの収量は52.8gであった。コポリマー（エチレンは82.1wt%であった）の質量平均分子量は803,000、分子量分布は1.89であった。

実施例 31

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で先づ、15mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルを含む30mlトルエン溶液を、それから5分間搅拌後に、12mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび10mgトリ（n-ブチル）アンモニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液30mlを加えることによって、エチレンと1-ブテンとをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50ml）をオートクレーヴに加え、それをさらに85psig(4.8kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、50°で1時間加熱した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物を真空オーブン中で乾燥した。分離したコポリマー収量は78.7gだった。このコポリマー（エチレンは82.6wt%）の質量平均分子量は105,000、分子量分布は4.94であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、反応比($r_1 : r_2$)0.153を示した。

実施例 32

チレン、プロピレンおよび1,4-ヘキサジエンをヘキサン希釈剤中で共重合した。プロピレン（50ml）をそのオートクレーヴに加え、それをさらに90psig(6.8kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを50°で10分間搅拌し、それから冷やし、排気した。内容物を空気流下で乾燥した。分離したターポリマーの収量は30.7gであった。ポリマーの質量平均分子量は191,000で分子量分布は1.81であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析の結果、ポリマーは70.5モル%エチレン、24.8モル%プロピレンおよび4.7モル%1,4-ヘキサジエンを含むことがわかった。

実施例 34

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥した無酸素ヘキサン400mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに窒素気流下で、先づ、15mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルを含むトルエン溶液30mlを、それから5分後に、アルミナで遮過し、脱気した1-ヘキセン100ml、それから12mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび30mgトリ（n-ブチル）アンモニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ヘキセンを共重合させた。そのオートクレーヴを65psig(4.6kg/cm²)エチレンで加圧し、搅拌し、50°で1時間加熱した。それから冷やし、排気した。内容物を真空オーブン

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mlを含む1リットルステンレス鋼製反応炉に窒素気流下で、18mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび15mg（n-ブチル）アンモニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mlを空気気流下で加えることによって、エチレン、プロピレン、および1-ブテンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50ml）およびプロピレン（25ml）をオートクレーヴに加え、それをさらに80psig(4.2kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを50°で45分間搅拌し、冷やし、ガスを抜いた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したテルポリマーの収量は17.9gであった。ポリマーの質量平均分子量は188,000で、分子量分布は1.89だった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、そのポリマーが62.9モル%エチレン、25.8モル%プロピレンおよび11.3モル%ブテンを含むことを示した。

実施例 35

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、窒素気流下で、先づ、蒸溜しての1,4-ヘキサジエン100mlを、それから12mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび15mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、エ

ン中で乾燥した。分離したコポリマーの収量は54.7gであった。コポリマー（エチレンは48wt%であった）の質量平均分子量は188,000で分子量分布は3.08であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、反応比($r_1 : r_2$)0.282を示した。

実施例 35

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン200mlを含む1リットルステンレス鋼オートクレーヴに窒素気流下で、1.2mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、プロピレンをヘキサン希釈剤中で重合した。プロピレン（100ml）を加え、オートクレーヴを40°で65分間搅拌した。オートクレーヴを冷やし、排気し、内容物を真空オーブン中で乾燥した。アタクチックポリプロピレンの収量は87.7gであった。このポリマーの質量平均分子量は92,000で、分子量分布は1.64であった。

実施例 38

この実験では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに77mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ペントフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合した。プロピレン

(400ml) を加え、オートクレーブを40°で90分間搅拌した。オートクレーブを冷やし、排気し、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアタクチックポリプロピレンの収量は58.7gだった。このポリマーの重量平均分子量は191,000で、分子量分布は1.80であった。

実施例 37

この実施例では、12mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末を500mlトルエンと共に、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルーステンレス鋼製オートクレーブに入れることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合させた。オートクレーブを40°で90分間搅拌し、50°でさらに30分間搅拌し、それから冷やし、排気した。アタクチックポリプロピレン2.8gが分離した。

実施例 38

この実施例では、ゴム薄膜で蓋をしたバイアル中の5mlトルエン中で、65mgビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび80mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末を反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをこの溶液を15秒間通すと、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで希釈し、通過し、洗い、乾燥した。ポリエチレンの収量は0.28gであった。

別し、アセトンで洗い、真空乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.15gであった。

実施例 41

この実施例では、30mg1-ビス（シクロペンタジエニル）チタン-*η*-ジメチルシラシクロブタンおよび80mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエンに懸濁することによって、活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンを通すとその溶液は黒ずんだ。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを絞り出し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.51gであった。

実施例 42

この実施例では、28mg（ベンタメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチル-*eta*¹-シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルおよび43mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の25mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンをその溶液を通してポリマーがほぼ瞬時に生成した。5分後フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを絞り出し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.49gであった。

実施例 43

この実施例では、54mgビス（シクロペンタジエニル）

実施例 39

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込んだ1リットルーステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で、10mg|α
| |
-ジメチルシリルビス（インデニル）ハフニウムジメチルおよび5mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末を含むトルエン溶液25mlを加えることによって、大過のプロピレン中でプロピレンを重合した。プロピレン（500ml）を加え、オートクレーブを40°で4.5時間搅拌した。オートクレーブを冷やし、ガスを抜き、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアイソタクチックポリプロピレンの収量は78.5gであった。このポリマーの重量平均分子量は555,000で、分子量分布は1.86だった。ポリマーの融点は189°であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析はそのポリマーが約95%アイソタクチックであることを示した。

実施例 40

この実施例では、40mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末および17mg1-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコナ-*η*-ジメチルシラシクロブタンをゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の10mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒がつくられた。エチレンをその溶液を30秒間通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。フラスコを開け、内容物をアセトンで希釈した。ポリマーを遠

心機（2.3-ジメチル-1,3-ブタジエン）および85mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末をゴム薄膜でキャップしたびん中の50mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンを導入すると、溶液は直ちにあたたかくなり、ポリマーが沈殿した。5分後、そのびんを開け、内容物をエタノールで希釈した。生成したポリマーを絞り出し、エタノールで洗い、乾かした。分離したポリマーの収量は1.06gであった。

実施例 44

この実施例では、20mg1-ビス（シクロペンタジエニル）ハフナ-*η*-ジメチルシラシクロブタンおよび39mgN,N-ジメチルアニリニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエン中で反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをその溶液を通すと、溶液があたたかくなって、ポリマーが沈殿した。1分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを遠心し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.289gであった。

実施例 45

この実施例では、21mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）および41mgトリ（*n*-ブチル）アンモニウムチトラキス（ベンタフルオロフェニル）研末をゴム薄膜でキャップしたびん中

の 50 ml トルエン 中で 反応させることによって エチレンを
重合した。エチレンをその 溶液を 通すと、数秒以内に ポ
リマーが沈澱した。10 分後、びんをあけ、内容物を エタ
ノールで 倾析した。固体ポリマーを 遷別し、アセトンで
洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は 0.93 g
であった。

夾施例 48

この実験例では、58g (ベンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルーシクロペンタジエニルメチレン) ハフニウムベンジルおよび75g N,N-ジメチルアニリニウム チトラキス (ベンタフルオロフェニル) 銀堿をゴム薄膜でキャップしたびん中の50mlトルエン中で反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンを10分間溶液に通した。びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを油別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.85gであった。

本発明を、その特別の実施例を参照して記載し、説明したが、ここに必ずしも説明されていない変形にも同上のこととが役立つことは通常の当業者には理解される。この理由から、本発明の真の範囲を定める目的のためには、添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

手 纹 补 正 盒

昭和63年12月 1日

特許庁長官 謹

1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US88/00223

2 発明の名称 触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 稲 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人 住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
氏 名 (7101) 弁理士 山崎行造
氏 名 (8821) 弁理士 生田哲郎
氏 名 (7603) 弁理士 木村 博
氏 名 (9444) 弁理士 竹中悦子

5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

7 税正の内容

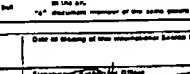
別種のとおり

國 稅 調 查 報 告

US 5800223
SA 20647

This answer lists the patient family members relating to the person deteriorating cited in the above-mentioned International search results. The answers are not an expansion of the European Patent Office (EPO) file 1310516.

Patient document check in source report	Publication date	Parent family members	Publication date
EP-A- 0200351	08-11-86	JP-A- 61221207 US-A- 4704491 JP-A- 62121710	01-10-85 03-11-87 03-06-87
US-A- 3231593		None	

I. CLASSIFICATION OF REQUEST MATTER IN THE INTERNATIONAL CLASSIFICATION SYSTEM		International Application No. PCT/US 88/00223	
Assignee or International Patent Classification (IPC) or in both Instances Classification and IPC			
IPC ^A C 08 F 4/64; C 08 F 4/76; C 08 F 10/05; C 07 F 17/00			
II. NAMES RESEARCHED		Name(s) Document(s) Search(es) Found	
Classification System:		Classification System:	
IPC ^A		C 08 F; C 07 F	
<p style="text-align: center;">Information Searched other than Standard Documentation in the Event that such Documents are Indicated in the Paperwork Request</p> <hr/>			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:			
Category 1: Citation of Document(s), and indication, where appropriate, of the relevant Passage(s)		Reason(s) for Citation(s)	
A	Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications, 1986 M. HAFNER et al., "Synthesis and association reactions of cationic alkylolithiocyclopentadienyltitanium complexes", pages 1610-1611 see the whole document cited in the application --	1	
A	EP, A, 0200351 (MITSUI PETROCHEM.) 5 November 1986 see the whole document cited in the application --	1	
A	US, A, 1231593 (W. HAFNER et al.) 25 January 1966 see claims; column 5, line 71 = column 6, line 7; examples	1	
<hr/>			
^a Standard indication of prior Art documents. ^b An indication referring to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application or of other interest.		^c Later disclosed documents on the subject matter being considered and which are not of particular interest.	
^d An indication referring to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application or of other interest.		^e Disclosure of information received from the claimed invention by commercial source or cannot be considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application.	
^f An indication referring to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application or of other interest.		^g Disclosure of information received from the claimed invention by commercial source or cannot be considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application.	
^h An indication referring to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application or of other interest.		ⁱ Disclosure of information received from the claimed invention by commercial source or cannot be considered to be of particular relevance to the subject matter of the International Application.	
<hr/>			
IV. CERTIFICATION			
Date of the Above Declaration of the International Searcher		Date of filing of this International Search Report	
19th April 1988		2 JUN 1988	
International Searching Authority			
European Patent Office			
			

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正の掲載

昭和63年特許願第501583号（特表平1-502036号、平成1年7月13日発行公表特許公報）については特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号
C08F 10/00	MFG	9053-4J
4/84		

1 求めの範囲を次のように訂正する。

「請求の範囲」

- オレフィン、ジオレフィン、及び／又はアセチレン性不飽和モノマーの重合用のイオン性触媒であって、
ビス（シクロペンタジエニル）第IVB族金属カチオン、及び
中心の形式的に荷電した金属又はメタロイド原子に共存結合的に配位し
保護する複数の親油性基を有する、最高で非配位性のアニオンを含み、
アニオンの親油性基が少なくとも1つの置換芳香族基を含むか又はフル
オロ置換されていて、アニオンの断片がカチオンに移行するのを妨ぎ、か
つアニオンは中性的ルイス塩基によって置換されるのに十分な程不安定で
あることを特徴とする、触媒。
- アニオンがペルフルオロ置換されている、請求項1の触媒。
- アニオンの親油性基が少なくとも1つのオルト置換フェニル環を含む、
請求項1の触媒。
- アニオンが一般式：

$$[(M')^{n_1} Q_1 Q_2 \cdots Q_n]^{d_1}$$

(式中、M'は元素の周期表の第V-B族からV-A族の範囲内の群、即
ち、第V-B族、第VI-B族、第VII-B族、第VIII-B族、第I-B族、第II-B族、
第III-A族、第IV-A族、及び第V-A族から成る群から選択され
る金属又はメタロイドであり、

Q₁乃至Q_nは、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシド及
びアリールオキシド基、ヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基、及び
有機メタロイド基から成る群から独立に選択され、Q₁乃至Q_nのいずれか
1つ（ただし、1つより多くはない）はハイドライド基でもよく、その場合残り
のQ₁乃至Q_nが前記群から独立に選択され、

mは1～7の整数であり、

nは2～8の整数であり、そしてn-m=dである)で表される、請求
項1の触媒。

5. アニオンが一般式：

平成 7.8.18 発行

手 紙 指 南 正 常

平成 7年 1月27日

特許庁長官 職

1 事件の表示

昭和63年特許願第501583号

2 発明の名称

触媒、これら触媒の製造、およびこれら触媒の使用法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

朝日永田ビルディング8階

電話 3581-9371

氏 名 (7101)弁理士 山崎 行進

同 所

氏 名 (7603)弁理士 木村 勝

5 拒絶理由通知の日付

平成 年 月 日

6 補正の対象

請求の範囲及び明細書。

7 補正の内容

別紙のとおり。



【B A r₁ r₂ X₃ X₄】

【式中、Bは原子価状態3の遷移元素であり、

A r₁及びA r₂は、約6乃至約20個の炭素原子を有する同じか又は異なる芳香族又は置換芳香族化合物水素基であり、これらは安定な銀錯基でお互いに連鎖されていてもよく、そして

X₃及びX₄は、ハイドライド基、ハリド基（ただし、一度にはX₃又はX₄の一方のみがハリド基である）、1乃至約20個の炭素原子を有するとドロカルビル基、1乃至約20個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基であって1個以上の水素原子がハロゲンで置換されているもの、ヒドロカルビル置換金属性（有機メタロイド）基であって各々のヒドロカルビル置換基が1乃至約20個の炭素原子を有し前記金属が元素の周期表の第IV-A族から選択されるものから成る群から独立に選択される】で表される、請求項1の触媒。

6. アニオンがテトラ（ペンタフルオロフェニル）阴离子である、請求項1の触媒。

7. 請求項1のイオン性触媒の製造方法であって、適当な溶媒又は希釈剤中-100°C乃至300°Cの温度で、ビス（シクロペンタジエニル）第IVB族金属化合物をイオン交換化合物と反応させて、前記金属化合物の少なくとも1つのリガンドと前記イオン交換化合物又は少なくともその一部と結合させ、それによってイオン性触媒を生成させることを含む、方法。

8. オレフィン、ジオレフィン、及び／又はアセチレン性不飽和モノマーの重合方法であって、オレフィン、ジオレフィン、及び／又はアセチレン性不飽和モノマーを請求項1のイオン性触媒と接触させること、及び重合条件で維持してホモポリマー又はコポリマー生成物を生成させることを含む方法。】

2 明細書中第1頁4乃至5行「これは。。。である。」の記載を削除する。

3 同第1頁6行「発明の背景」を「発明の分野」に訂正する。

4 同第1頁7乃至13行「本発明は。。。開するものである。」を「本発明は、触媒に関し、これらの触媒の製造方法に関し、さらにこれらの触媒をポリマー

平成 7.8.18 発行

生成物の製造に使用することに関する。より詳細に述べると、本発明は、オレフィン、ジオレフィン、及び／又はアセチレン性不飽和モノマーの重合用の触媒に関する。これらの触媒によって、ホモポリマー及びコポリマー生成物が製造される。」に訂正する。

5 同第1頁14行乃至第6頁3行「オレフィン重合における。。。容易に理解される。」を次のように訂正する。

「発明の背景

プレスロウ(Breslow)とニューバーグ(Newburg)のジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(《Journal of the American Chemical Society》)、1959年、81巻、81~86頁；ニューバーグ、ロング(Long)、およびプレスロウのジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(《Journal of the American Chemical Society》)、1960年、82巻、1953~1957頁；Dyachkovskii, Vysokomol, Soyadのジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Sci.)、1955、7巻、114~115頁、及びDyachkovskii, Shilova、およびShilovaのジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Sci.), Part C、1967年、2333~2339頁、7219~7221頁などには、イオン対、特にカチオンとして存在する第IVB族金属成分又はその分解生成物及び助触媒としてルイス酸エーテル(これは活性なイオン性触媒を形成するか安定化する)を有するイオン対であるオレフィン重合用の活性触媒が開示されている。

活性触媒が2つの中性成分(メタロセンとアルキルアルミニウム)のルイス酸ルイス塩基反応によって形成されるのは明らかであり、この反忈は、中性の明らかに不活性な付加物と恐らくは活性触媒であるイオン対の間の平衡をもたらす。この平衡の結果、活性なカチオン性触媒を安定化するために存在しなければならないアニオンに対する離合が存在する。平衡は可逆的であり、そのような逆転は触媒を失活させる。

ロングとプレスロウ及びプレスロウとニューバーグの文献においては、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジクロリドとジエチルアルミニウムクロリドとの可溶性均一触媒が使用されているが、このような触媒系は活性

があまり高くない。最近、活性なチーグラーナック型触媒が、ジルコニウム、ハフニウムを含む第IVB族金属のビス(シクロベンタジエニル)化合物とアルモキサンを使用して製造できることが判明した(欧洲特許69051及び欧洲特許129368を参照のこと)。ロング、プレスロウ、及びニューバーグの触媒よりも高い活性と、従来のチーグラーナック型触媒系を使用して得られる分子量分布よりも狭い分子量分布が得られた。

可溶性の触媒系に含まれるルイス酸(例えば、ジエチルアルミニウムクロリド)は連続停止剤として作用する可能性がある。アルキル金属助触媒は自然発火性であり、使用するのが危険である可能性がある。アルモキサンを使用する触媒は触媒毒作用にさらされ続け、留ましくないほど過剰の量のアルモキサンを必要とする。

従て、化学的活性化平衡にさらされず、留ましくない助触媒の使用を必要としない改良された触媒系を提供することが本発明の目的の1つである。分子量と分子量分布のより良好な制御ができること、より高い分子量のポリマーをより簡単に製造できること、及びより多量のコモノマーを組み入れることができるこも望ましい。

ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(《Journal of the Chemical Society》)、1988年、1810頁のエム・ボクマン(M. Bockman)とエル・エム・ウィルソン(E. M. Wilson)の論文中には、CH₃CN中のCp₂Ti(C₂H₅)Cl及びB₉BPh₄を使用する、[Cp₂Ti(C₂H₅)(CH₃CN)] [BPh₄⁻]で表される化合物の製造が記載されている。[(インデニル)₂Ti(C₂H₅)(RCN)] [BPh₄⁻]も記載されている。これらの錯体のいずれも、確かな条件下にルイス酸の存在下又は不存在下に、エチレン、ブタジエン、又はアセチレンと反応しないと記載されている。

ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(《Journal of the American Chemical Society》)、1988年、108巻、1718~1719頁のアール・エフ・ジャードン(R. F. Jardon)、ダブリュー・イー・ダッシャー(W. E. Dasher)、及びエス・エフ・エコールズ(S. F. Echols)の論文中には、Ag[BPh₄⁻] [Cp₂Zr(CH₃)(CH₃CN)] [BPh₄⁻]を使用

する、Cp₂ZrR₄を含むイオン性錯体の製造が記載されている。Agは析出する。CH₃CNをテトラヒドロフランによって置換して安定な錯体を形成できた。これらのカチオン性錯体はポリオレフィンと反応性であることが示唆されている。

ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(《Journal of the American Chemical Society》)、108巻、7410~7411頁のアール・エフ・ジャードン(R. F. Jardon)、シー・エス・バグー(C. S. Bagge)、アール・ヴィレット(R. Villiet)、及びビー・スコット(B. Scott)の論文中には、アルミニウム助触媒の不存在下におけるエチレンの重合において、[Cp₂Zr(C₂H₅)(THF)] [BPh₄⁻]を使用することが記載されている。この論文の目的は、Cp₂M(IV)R₄+カチオンの存在を示すことであり、不安定な配位子(おそらくCH₃CNの代わりのTHF)が使用されている。CH₂C₁₂触媒を25°C及び1~4気圧のエチレン圧で使用して、典型的には18400のMn、33000のMz、及び2.58のMw/Mnを有するポリエチレンを製造した。活性は0.2g/ミリモル触媒・分・気圧であり、比較的低いものであった。不安定である間T-HF配位子はエチレンと競合すると記載されている。

従って、分解に対する抵抗のより大きいアニオンを使用することによって、化学的活性化平衡にさらされず、高い活性を有し、触媒的に不活性な種の形成を防ぐ改進された触媒系を提供することも本発明の目的である。

本発明のもう1つの目的は、特定のハフニウム含有触媒を提供することであり、この触媒は、比較的高い分子量のポリマー及び／又は複数のコモノマーを比較的に多量に含有しているポリマーを製造するものである。後者のポリマーにおいては、コモノマーは少なくともランダムに近い状態で分散している。

本発明のさらに別の目的は、本発明の触媒によって製造された、特定の金属不純物を含まない、比較的狭い分子量分布を有するポリマー生成物を提供することである。」

6 同第6頁5行乃至第8頁8行「今や、先行技術の。。。イオン交換性化合物

である。」を次のように訂正する。

「本発明によれば、オレフィン、ジオレフィン、及び／又はアセチレン性不飽和モノマーの重合用のイオン性触媒であって、

第IVB族金属のビス(シクロベンタジエニル)化合物のカチオン、及び中心的形式に荷電した金属又はメタロイド原子に共有結合的に配位し保護(Shield)する複数の親電子基を有する單純の配位錯体の重合性(共存可能な)非配位性的アニオンを含み、前記アニオンが當高で、不安定であり、アニオンの断片がカチオンに移行するのを防ぐように、アニオンのアリール断片の芳香族炭素上で置換されている。触媒が提供される。

カチオンが以下の一般式:

[(A-Cp) MX₂]_d 又は [(A-Cp) MX₁L']_d の1つで表され、

アニオンが以下の一般式:

[(M')ⁿ Q₁Q₂...Q_n]^{d-}

で表され、式中、

Mは、チタニウム、ジルコニウム、及びハフニウムから成る群から選択され;

(A-Cp)は(Cp) (Cp')又はCp-A'-Cp'であり、Cp及びCp'は同じか又は異なる置換又は未置換のシクロベンタジエニル基であり;

A'は共有架橋基であり;

X₁は、ハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、又は有機メタロイド基から成る群から選択され;

L'は中性のルイス塩基であり;

M'は元素の周期表の第V-B族からV-A族の範囲内の群、即ち、第V-B族、第VI-B族、第VII-B族、第VIII族、第I-B族、第II-B族、第III-A族、第IV-A族、及び第V-A族から成る群から選択される金属又はメタロイドであり、

Q₁乃至Q_nは、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシド及びアリールオキシド基、ヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基、及び有機メタロイド基から成る群から独立に選択され、Q₁乃至Q_nのいずれか1つ(ただし、

平成 7.8.18 発行

1つより多くはない)はハリド基でもよく、その場合残りの Q_1 乃至 Q_n が前記群から選択され。

m は 1 ~ 7 の整数であり、

n は 2 ~ 8 の整数であり、そして $n - m = d$ であるのが適切である。

アニオンが以下の一般式:



(式中、

B は原子価状態 3 の元素であり、

Ar_1 及び Ar_2 は、同じか又は異なる芳香族又は置換芳香族炭化水素基であり、これらは安定な銀基でお互いに連結されていてもよく、そして

X_3 及び X_4 は、ハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル及び置換ヒドロカルビル基、及び有機メタロイド基から成る群から独立に選択される)で表されるのが好ましい。

置換基が芳素環換基であるのが好ましく、ペルフルオロー置換であるのが好ましく、特にアニオンが置換されたチラ芳香族環素アニオンであるのが好ましい。

活性触媒の調製のために組み合わされる第二成分のアニオンは、アニオンの断片、特に、アリール基、が金属カチオンに移動して触媒的に不活性な種を形成するのを防ぐように選択されなければならない。これはアニオンの芳香族炭素原子上の置換基に由来する立体障害によって行うことができる。シクロベンタジエニル基上の置換基の量と大きさが減少するにつれて、フェニル環のオルト位置において置換基を有するものより、分解に対する抵抗性のより大きいアニオンを含む第二化合物を用いてより有効な触媒が得られる。アニオンの分解に対する抵抗性を大きくするもう1つの方法は、アニオン中のフルオロ置換、特にペルフルオロー置換(置換可能な部位が全て置換されているもの)によって達成される。フルオロ置換された安定化アニオンは、より広範囲の金属化合物(第一成分)と組み合わせることができる。

本発明の触媒は、 α -オレフィン、ジオレフィン、及び/又はアセチレン性不飽和モノマーの單独貯蔵又は共重合方法において使用でき、そのような方法

は、(a) モノマーを予め調製してある触媒と接触させるか又は現場で重合中に形成された触媒と接触させる工程、(b) モノマーの少なくとも一部が重合するのに十分な時間接触を継続させる工程、及び(c) ポリマー生成物を回収する工程を含む。このような方法において、モノマーはプロキラル(prochiral)なオレフィンでもよく、ビス(シクロベンタジエニル)金属化合物又は触媒は、(i) 脳いきらな(chiral)なメタロセンの純粋な鏡像異性体又は2種の鏡像異性体のラセミ混合物であるか、又は(ii) 2つの置換されたシクロベンタジエニル基を導入する共有環構造を含み、そしてポリマー生成物はアイソクルチックポリマーである。

本発明の触媒は少なくとも2つの成分と一緒にすることによって調製される。第一成分は少なくとも1つのリガンドを含む第IVB族金属のビス(シクロベンタジエニル)錯体であり、前記リガンドは第二成分又はカチオン部分のような第二成分の少なくとも一部と結合するものである。第二成分は、上記第IVB族金属化合物(第一成分)に含まれる前記少なくとも1つのリガンドと非可逆的に反応するカチオンと、中心的形式的に荷電した金属又はメタロイド原子に共有結合的に配位し保護(shield)する複数の親油性基を有する単独の配位錯体であるアニオンとを含むイオン交換化合物であり、前記アニオンは比較的大きく、剛直、端高であり、不安定であるが、第二成分のカチオンを含む反応に対しても安定である。」

7 同第8頁9行「加水分解されない配位錯化合物」を「加水分解されない水中で安定な配位錯化合物」に訂正する。

8 同第9頁2行「エチレン」を「エチレン又はエーテル、ニトリルのようなどの他の中性塩基」に訂正する。

9 同第9頁4行「発明の詳細な説明」の記載を削除する。

10 同第9頁5行乃至第10頁2行「上述のように、。。。よってつくられる。」を「第二成分であるイオン交換化合物は、上記第IVB族金属化合物によって連絡される最低1つのリガンド(置換基)と非可逆的に結合するプロトンを与えることができるカチオン、及び荷電した金属又はメタロイド原子のコアを有する単独の配位錯体であるアニオンから成る様でよい。」に訂正する。

。。。である。」を「トリアルキル置換アンモニウム塩、たとえばトリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)硫酸、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)硫酸、トリピチルアンモニウムチラ(ベンタフルオロフェニル)硫酸、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)硫酸、トリピチルアンモニウムチラ(o,p-ジメチルフェニル)硫酸、トリピチルアンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硫酸、およびトリ(o-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硫酸、N,N-ジアルキルアミニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、たとえばジ(i-ブロピル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硫酸、およびトリアリールホスホニウム塩である。」に訂正する。

22 同第25頁4行「ブロンズ脱離」を「ブレンズ脱離」に訂正する。

24 同第25頁10行乃至第26頁6行「本発明の触媒の形成のための、。。。用いることができる。」の記載を削除する。

25 同第28頁11行「第一成分対第二成分」を「第一成分の第二成分に対する」に訂正する。

26 同第28頁18行「活性触媒」を「活性触媒」に訂正する。

27 同第29頁6乃至7行「金属カチオンか、。。。安定させる。」を「金属カチオンと結合してそれを安定させると考えられている。」に訂正する。

28 同第30頁16行「あり、」を「ある。」に訂正する。

29 同第30頁16行乃至第31頁3行「 α -オレフィン、ジオレフィンおよび。。。明らかになった。」の記載を削除する。

30 同第31頁8行「イオン導道」を「イオン対導道」に訂正する。

31 同第31頁16行乃至第32頁25行「さらに、分解速度は。。。ことが明らかである。」の記載を削除する。

32 同第34頁8行「製造直後に重合触媒として使用してもよい。」を「製造直後に重合触媒として直接使用してもよい。」に訂正する。

33 同第34頁13行及び18行「第一化合物対第二化合物の比」を「第一化合物の第二化合物に対する比」に訂正する。

34 同第34頁22乃至23行「弱い酸性のアンモニウムカチオン」を「弱い酸性度の

平成 7.8.18 発行

- アンモニウムカチオンを含む第二化合物」に訂正する。
- 35 同第25頁15行「強い酸性のアンモニウムカチオン」を「強い酸性のアンモニウムカチオンを含む第二化合物」に訂正する。
- 36 同第35頁14乃至23行「極めて、そして。。。組み合わせて重合する。」の記載を削除する。
- 37 同第37頁11乃至12行「エチレン反応およびより高級の α -オレフィン反応」を「エチレンおよびより高級な α -オレフィンの反応」に訂正する。
- 38 同第38頁1乃至9行「また従来の。。。むしろ2.3である。」の記載を削除する。
- 39 同第38頁16行「置換または未置換」を「置換された」に訂正する。
- 40 同第38頁23行「未置換、または一部置換」を「一部置換」に訂正する。
- 41 同第38頁24行乃至第39頁3行「トリ(n-ブチル)アンモニウム。。。好ましい。しかしながら」の記載を削除する。
- 42 同第39頁207乃至21行「(1.05~35 kg/cm²)」を「(1.05~35 kg/cm²; 1.03~34.45バール)」に訂正する。
- 43 同第40頁16行乃至第43頁19行「双電子イオン導化合物。。。発熱反応が認められた。」の記載を削除する。
- 44 同第42頁20行「実施例_8」を「実施例1」に訂正する。
- 45 同第44頁5行「実施例_9」を「実施例2」に訂正する。
- 46 同第44頁12行乃至第45頁10行「実施例_10。。。約52,000である。」の記載を削除する。
- 47 同第45頁11行「実施例_12」を「実施例3」に訂正する。
- 48 同第45頁23行「実施例_13」を「実施例4」に訂正する。
- 49 同第46頁12行「実施例_14」を「実施例5」に訂正する。
- 50 同第46頁24行「実施例_15」を「実施例6」に訂正する。
- 51 同第47頁12行「実施例_16」を「実施例7」に訂正する。
- 52 同第47頁24行「実施例_17」を「実施例8」に訂正する。
- 53 同第48頁12行「実施例_18」を「実施例9」に訂正する。
- 54 同第49頁1行「実施例_19」を「実施例10」に訂正する。
- 55 同第49頁9行「1.5気圧」を「1.5気圧(1.52バール)」に訂正する。
- 56 同第49頁15行「実施例_20」を「実施例11」に訂正する。
- 57 同第49頁22行「1.5気圧」を「1.5気圧(1.52バール)」に訂正する。
- 58 同第50頁8行「実施例_21」を「実施例12」に訂正する。
- 59 同第50頁16行乃至第51頁12行「実施例_22。。。直ちに重合した。」の記載を削除する。
- 60 同第51頁13行「実施例_24」を「実施例13」に訂正する。
- 61 同第51頁22行「(4.6 kg/cm²)」を「(4.6 kg/cm²; 4.46バール)」に訂正する。
- 62 同第52頁2行「幅指示」を「幅指数」に訂正する。
- 63 同第52頁4行「実施例_26」を「実施例14」に訂正する。
- 64 同第52頁18行「(4.6 kg/cm²)」を「(4.6 kg/cm²; 4.46バール)」に訂正する。
- 65 同第52頁20行「実施例_26」を「実施例15」に訂正する。
- 66 同第53頁4行「(4.6 kg/cm²)」を「(4.6 kg/cm²; 4.46バール)」に訂正する。
- 67 同第53頁12行乃至第54頁8行「実施例_27。。。g/cm²であった。」の記載を削除する。
- 68 同第54頁9行「実施例_28」を「実施例16」に訂正する。
- 69 同第54頁18行「(2.7 kg/cm²)」を「(2.7 kg/cm²; 6.2バール)」に訂正する。
- 70 同第54頁23行「実施例_29」を「実施例17」に訂正する。
- 71 同第55頁9行「(3.5 kg/cm²)」を「(3.5 kg/cm²; 3.45バール)」に訂正する。
- 72 同第55頁17行「実施例_30」を「実施例18」に訂正する。
- 73 同第55頁25行「(8.4 kg/cm²)」を「(8.4 kg/cm²; 8.3バール)」に訂正する。
- 74 同第56頁6行「実施例_31」を「実施例19」に訂正する。
- 75 同第56頁17行「(4.6 kg/cm²)」を「(4.6 kg/cm²; 4.46バール)」に訂正する。
- する。
- 76 同第56頁26行「実施例_32」を「実施例20」に訂正する。
- 77 同第57頁10行「(4.2 kg/cm²)」を「(4.2 kg/cm²; 4.12バール)」に訂正する。
- 78 同第57頁18行「実施例_33」を「実施例21」に訂正する。
- 79 同第58頁3行「(6.3 kg/cm²)」を「(6.3 kg/cm²; 6.2バール)」に訂正する。
- 80 同第58頁12行「実施例_34」を「実施例22」に訂正する。
- 81 同第58頁23乃至24行「(4.6 kg/cm²)」を「(4.6 kg/cm²; 4.46バール)」に訂正する。
- 82 同第59頁6行「実施例_35」を「実施例23」に訂正する。
- 83 同第59頁19行「実施例_36」を「実施例24」に訂正する。
- 84 同第60頁6行「実施例_37」を「実施例25」に訂正する。
- 85 同第60頁18行「実施例_38」を「実施例26」に訂正する。
- 86 同第61頁1行「実施例_39」を「実施例27」に訂正する。
- 87 同第61頁17行「実施例_40」を「実施例28」に訂正する。
- 88 同第62頁3行「実施例_41」を「実施例29」に訂正する。
- 89 同第62頁13行「実施例_42」を「実施例30」に訂正する。
- 90 同第62頁24行「実施例_43」を「実施例31」に訂正する。
- 91 同第63頁10行「実施例_44」を「実施例32」に訂正する。
- 92 同第63頁21行「実施例_45」を「実施例33」に訂正する。
- 93 同第64頁7行「実施例_46」を「実施例34」に訂正する。